

#### Über dieses Buch

Dies ist ein digitales Exemplar eines Buches, das seit Generationen in den Regalen der Bibliotheken aufbewahrt wurde, bevor es von Google im Rahmen eines Projekts, mit dem die Bücher dieser Welt online verfügbar gemacht werden sollen, sorgfältig gescannt wurde.

Das Buch hat das Urheberrecht überdauert und kann nun öffentlich zugänglich gemacht werden. Ein öffentlich zugängliches Buch ist ein Buch, das niemals Urheberrechten unterlag oder bei dem die Schutzfrist des Urheberrechts abgelaufen ist. Ob ein Buch öffentlich zugänglich ist, kann von Land zu Land unterschiedlich sein. Öffentlich zugängliche Bücher sind unser Tor zur Vergangenheit und stellen ein geschichtliches, kulturelles und wissenschaftliches Vermögen dar, das häufig nur schwierig zu entdecken ist.

Gebrauchsspuren, Anmerkungen und andere Randbemerkungen, die im Originalband enthalten sind, finden sich auch in dieser Datei – eine Erinnerung an die lange Reise, die das Buch vom Verleger zu einer Bibliothek und weiter zu Ihnen hinter sich gebracht hat.

#### Nutzungsrichtlinien

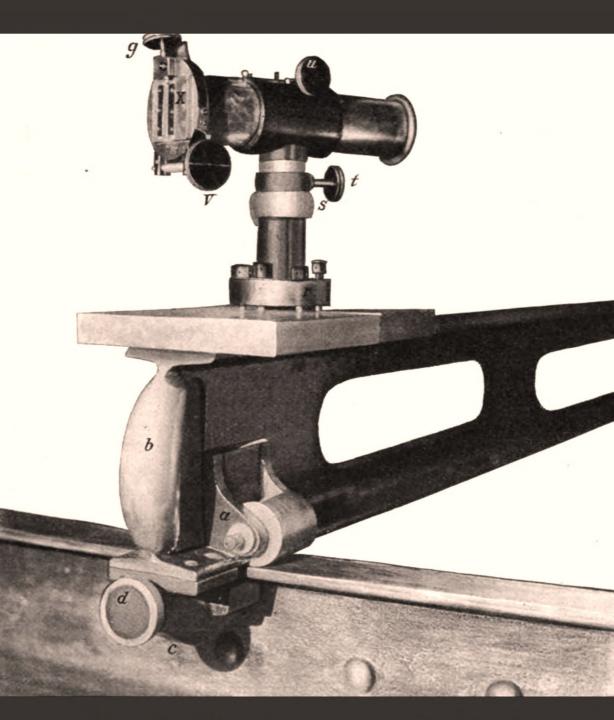
Google ist stolz, mit Bibliotheken in partnerschaftlicher Zusammenarbeit öffentlich zugängliches Material zu digitalisieren und einer breiten Masse zugänglich zu machen. Öffentlich zugängliche Bücher gehören der Öffentlichkeit, und wir sind nur ihre Hüter. Nichtsdestotrotz ist diese Arbeit kostspielig. Um diese Ressource weiterhin zur Verfügung stellen zu können, haben wir Schritte unternommen, um den Missbrauch durch kommerzielle Parteien zu verhindern. Dazu gehören technische Einschränkungen für automatisierte Abfragen.

Wir bitten Sie um Einhaltung folgender Richtlinien:

- + *Nutzung der Dateien zu nichtkommerziellen Zwecken* Wir haben Google Buchsuche für Endanwender konzipiert und möchten, dass Sie diese Dateien nur für persönliche, nichtkommerzielle Zwecke verwenden.
- + *Keine automatisierten Abfragen* Senden Sie keine automatisierten Abfragen irgendwelcher Art an das Google-System. Wenn Sie Recherchen über maschinelle Übersetzung, optische Zeichenerkennung oder andere Bereiche durchführen, in denen der Zugang zu Text in großen Mengen nützlich ist, wenden Sie sich bitte an uns. Wir fördern die Nutzung des öffentlich zugänglichen Materials für diese Zwecke und können Ihnen unter Umständen helfen.
- + Beibehaltung von Google-Markenelementen Das "Wasserzeichen" von Google, das Sie in jeder Datei finden, ist wichtig zur Information über dieses Projekt und hilft den Anwendern weiteres Material über Google Buchsuche zu finden. Bitte entfernen Sie das Wasserzeichen nicht.
- + Bewegen Sie sich innerhalb der Legalität Unabhängig von Ihrem Verwendungszweck müssen Sie sich Ihrer Verantwortung bewusst sein, sicherzustellen, dass Ihre Nutzung legal ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass ein Buch, das nach unserem Dafürhalten für Nutzer in den USA öffentlich zugänglich ist, auch für Nutzer in anderen Ländern öffentlich zugänglich ist. Ob ein Buch noch dem Urheberrecht unterliegt, ist von Land zu Land verschieden. Wir können keine Beratung leisten, ob eine bestimmte Nutzung eines bestimmten Buches gesetzlich zulässig ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass das Erscheinen eines Buchs in Google Buchsuche bedeutet, dass es in jeder Form und überall auf der Welt verwendet werden kann. Eine Urheberrechtsverletzung kann schwerwiegende Folgen haben.

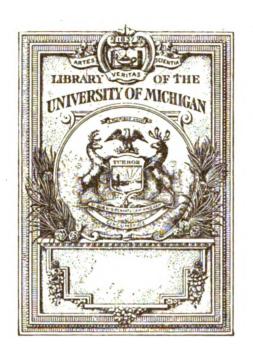
## Über Google Buchsuche

Das Ziel von Google besteht darin, die weltweiten Informationen zu organisieren und allgemein nutzbar und zugänglich zu machen. Google Buchsuche hilft Lesern dabei, die Bücher dieser Welt zu entdecken, und unterstützt Autoren und Verleger dabei, neue Zielgruppen zu erreichen. Den gesamten Buchtext können Sie im Internet unter http://books.google.com/durchsuchen.



Zeitschrift für wissenschaftliche Photographie, Photophysik und ...

Karl Schaum Google





Chemical Library

# ZEITSCHRIFT

für

## wissenschaftliche Photographie Photophysik und Photochemie.

Unter Mitwirkung befreundeter Fachgenossen

und insbesondere von

H. Kayser,

o, ö. Professor an der Universität Bonn

herausgegeben von

E. Englisch,

Privatdozent an der Techn. Hochschule zu Stuttgart

und

K. Schaum,

Privatdozent an der Universität zu Marburg a. L.

BAND I.

Mit einer Tafel.

Bill 684



Leipzig, 1903.

Verlag von Johann Ambrosius Barth.

Harr. Chem. 6 vols. 6-16-1922

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

## Inhalt des I. Bandes.

(April 1903—Februar 1904.)

Ziele der Zeitschrist von H. Kayser	Seite
Leo Backeland, Die elektrolytische Wirkung metallischer Teilchen in lichtempfindlichen Papieren	419
empfindlichen Papieren	423
A. Bogojawlensky, Uber die Einwirkung von einigen Metallen auf eine	
photographische Platte	384 94
J. Drecker, Über Intensitätsverhältnisse in photographischen Lichthösen	183
G. Eberhard, Untersuchungen über das Spektrum des Siliciums	346
J. M. Eder, Sensitometrische Prüfung gewöhnlicher und orthochromatischer	
Platten  E. Englisch, Das Verhalten der Bromsilbergelatine im Grenzgebiet der Solari-	119
sation	364
silbers in Geisslerröhren	342
silbers in Geisslerröhren	215
- Eine Reihe von Filtern zur Erzeugung von homogenem Licht	259
K. A. Hofmann, Die radioaktiven Stoffe nach dem gegenwärtigen Stande der	
Forschung	79 60
H. Konen, Neuere Arbeiten über Funkenspektren 237,	289
- Über die Kruppsche Gitteraufstellung im physikalischen Institut der Uni-	
versität Bonn (siehe auch A. Hagenbach und H. Konen)	325
E. König, Über einige neue Sensibilisatoren	174
zur stereoskopischen Photographie	305
Tonerde	160
Hans Lehmann, Über die Anwendung des Teleobjektivs in der Spektroskopie	41
— Ultrarote Flammenspektra	135
des sogenannten Kohlenoxydbandenspektrums	
A. und L. Lumière und A. Seyewetz, Über die Herstellung und die ent-	151
wickelnden Eigenschaften des Metochinons, einer Verbindung des Methyl-	
paramidophenols (Metol) mit dem Hydrochinon	7 I
— Über die verschiedenen Entstehungsursachen und über die Zusammensetzung des sogenannten "dichroitischen Schleiers" in der Photographie	
— Über die Zerstörung des photographischen Farbschleiers	195 277
— Über den Gebrauch des Acetons in den Entwicklern als Ersatz der Alkalien	283
Lüppo-Cramer, Zur Photochemie des Jodsilbers	11
- Photochemie einiger emulgierten Schwermetallverbindungen	50
R. Namias, Über die Fähigkeit gewisser Alkalisalze organischer Säuren, die Beständigkeit von Bichromatpräparaten zu erhöhen	417
A. Pflüger, Prüfung des Kirchhoffschen Gesetzes an der Emission und	4'/
Absorption glühenden Turmalins	8

A Pflüger Des Absorptionsvermägen einiger Gläser im abetegraphisch mid-	Seite
A. Pflüger, Das Absorptionsvermögen einiger Gläser im photographisch wirksamsten Teile des Spektrums	214
J. Precht, Notiz über die Absorption des Tartrazins	262
— Die Methode der verzögerten Entwicklung	262
- Einige Anwendungen der Methode der verzögerten Entwicklung	355
E. Pringsheim, Herleitung des Kirchhoffschen Gesetzes	360
— Über die Strahlungsgesetze	391
Die Tätigkeit der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt im Jahre 1902 .	201
F. Richarz, Bemerkungen zur Theorie des Kirchhossschen Gezetzes	5
- Nochmalige Bemerkung zur Theorie des Kirchhoffschen Gesetzes	359
Karl Schaum und Wilhelm Braun, Über das photochemische Verhalten	
von bindemittelfreiem Halogensilber I	377
Karl Schaum, Nachtrag	383
W. Scheffer, Zur stereoskopischen Abbildung mikroskopischer Objekte (mit	• • •
einer Tafel)	149
water and the second second	
Referate	
Emission und Absorption des Lichts. Spektralanalyse. Photometri	le.
Knut Angström, Das mechanische Äquivalent der Lichteinheit	30
J. M. Eder, Photometrische Untersuchungen der chemischen Helligkeit von	3
brennendem Magnesium, Aluminium und Phosphor	245
J. Formánek, Über die Beziehungen zwischen Konstitution und Absorptions-	••
spektrum gefärbter organischer Verbindungen	247
W. N. Hartley, Die Absorptionsspektra der Metallnitrate	142
- Eine Untersuchung über die Zusammensetzung von brüchigem Platin	143
- Absorptionsspektren und chemische Konstitution von organischen Stoffen	2 I I
J. Hartmann und G. Eberhard, Über das Austreten von Funkenlinien in	
Bogenspektren	210
J. Hartmann, Über einen neuen Zusammenhang zwischen Bogen- und Funken-	
spektren	2 I I 2 I I
P. G. Nutting, Das Reflexionsvermögen von Selen, Cyanin und Glas im	211
Ultraviolett	246
C. Runge und J. Precht, Die Stellung des Radiums im periodischen System	-40
nach seinem Spektrum	29
R. W. Wood, On screens Transparent only to Ultra-Violet Light and their	,
Use in Spectrum Photography	30
Lumineszenz.	
Alex, de Hemptinne, Sur la Luminescence des Gas	98
	90
Entladungeu, elektrische Wellen.	
E. Cohn, Metalloptik und Maxwellsche Theorie	179
E. Goldstein, Einwirkung von Kathodenstrahlen auf anorgan. und organ.	
Präparate	250
E. Hagen und H. Rubens, Über Beziehungen zwischen dem Reflexionsver-	
mögen und ihrem elektrischen Leitvermögen  J. Härdén, Über die Analyse der Entladungen eines Kondensators in Ver-	179
bindung mit einer Hochfrequenzspule	180
M. Planck, Über die optischen Eigenschaften der Metalle für lange Wellen .	179
H. Freiherr Rausch von Traubenberg, Über die elektrische Zerstreuung	•17
am Vesuv	143
K. von Wesendonk, Über Spitzenausströmungen infolge von Teslaentladungen	180
Radioaktivität. Elektronen.	
S. J. Allan, Radioaktivität von frisch gefallenem Schnee	252
C. Barus, Die Beziehung der Ionisation zur Kernbildung bei Phosphor	253 253
	~ .1.3

	Seite
F. Cook Gates, Wirkung der Hitze auf induzierte Radioaktivität	253
F. Giesel, Über den Emanationskörper aus Pechblende und über Radium .	31
— Über Polonium	213
— Über Polonium und die induzierende Eigenschaft des Radiums	251
W. M. J. Hammer, Radium, Polonium und Actinium	99
K. A. Hofmann und J. Wölfl, Über das radioaktive Blei	99
— Das radioaktive Blei als primär wirksamer Stoff	251
K. A. Hofmann und F. Zerban, Über radioaktives Thor	99
G. C. Schmidt, Über die Emanation des Phosphors	98
<b>.</b>	252
J. Strutt, Die Herstellung und die Eigenschaften eines intensiv radioaktiven	-5-
Gases aus metallischem Quecksilber	252
~	- 3-
Photochemie.	
J. C. Bose, Zusammenhang der Wirkung von Licht und elektr. Strahlung auf	
die Materie	102
- Über die Ähnlichkeit zwischen Strahlung und mechanischem Zwang (strain)	102
- Über die Zugtheorie (strain theory) der photographischen Wirkung	103
— Molekulare Zugtheorie des Sehens und der photographischen Wirkung	103
Gibson Dyson und Arthur Harden, Die Verbindung von Kohlenmonoxyd	
mit Chlor unter dem Einfluß des Lichts	100
Emanuel Goldberg, Beitrag zur Kinetik photochemischer Reaktionen. Die	
Oxydation von Chinin durch Chromsäure	32
Charles Soret, Über die radiophone Empfindlichkeit des Chlorsilbers	101
Theorie photographischer Prozesse.	
J. M. Eder, Experimentaluntersuchungen über Solarisationsphänomene. Ent-	
wicklung solarisierter Schichten zu normalen Negativen. — Unterschied des Solarisationsbildes auf Jodsilber und auf Bromsilber	25
B. Homolka, Über die Anwendung der Alkalisalze der Amidoessigsäure zum	35
	249
Abschwächen photographischer Silberbilder	212
A. u. L. Lumière u. Seyewetz, Über die Anwendung des Trioxymethylens	
als Ersatz des Alkalis bei der Entwicklung	77
A. Miethe, Über die sensibilisierende Wirkung der sogenannten Isocyanine.	37
L. Radke, Solarisation und Umkehrwirkung in der Photographie	249
A. Reiss, Über die Wirkung von Metallsalzen auf das latente Bild	78
C. Schmuck, Beobachtung über Negativumkehrung	250
C. Schmuck, Beobachtung über Negativumkehrung  E. Valenta, Über Pyrogallolentwickler mit ätzenden Alkalien	35
- Zur Kenntnis der chemischen Vorgänge beim Schwärzen des mit Sublimat	-
gebleichten Silberbildes mit Thiosulfaten	249
— Das Sensibilisierungsvermögen einiger Farbstoffe der Cyaningruppe auf Brom-	
silbergelatine	<b>2</b> 49
Farbenphotographic.	
Die Farbenphotographie nach dem Ausbleichversahren	111
R. Neuhauss, Neues über direkte Farbenphotographie (Ausbleichverfahren).	250
Sanger Shepherd, Farbenphotographie auf Papier	114
and or any known and amount and any any and any any any and any any any and any any and any	
Anwendungen der Photographie.	
R. Kempf-Hartmann, Photographische Darstellung der Schwingungen von	
Telephonmembranen	38
W. Nikolaew, Photographieren des Augenhintergrundes der Tiere	108
E. Ruhmer, Die photographische Darstellung von Mikrophon-Stromcurven .	114
Spektroskopie, Entfernungsmessung u. s. w.	
	144
P. Grützner, Einige Versuche über stereoskopisches Sehen , E. Hering, Herstellung stereoskopischer Wandbilder mittels Projektionsapparates	144

<ul> <li>W. A. Nagel, Stereoskopie und Tiefenwahrnehmung im Dämmerlicht</li> <li>C. Pulfrich, Über die bis jetzt mit dem Stereokomparator auf astronomischem Gebiete erhaltenen Versuchsergebnisse</li></ul>	145
Physiologische Optik.	
E. Aschkinass und W. Caspari, Über den Einfluß dissoziierender Strahlen auf organisierte Substanzen, insbesondere über die bakterienschädigende Wirkung der Becquerelstrahlen  V. Benussi, Über den Einfluß der Farbe auf die Größe der Zöllnerschen Täuschung Magnus Blix, die sog. Poggendorffsche optische Täuschung  M. Brückner und E. Th. v. Brücke, Zur Frage der Unterscheidbarkeit rechtsund linksäugiger Gesichtseindrücke  E. Hering, Von der Farbenempfindlichkeit unabhängige Änderung der Weißempfindlichkeit  C. Hess, Zur Kenntnis des Ablauß der Erregung im Sehorgan  — Untersuchungen über das Abklingen der Erregung im Sehorgan nach kurzdauernder Reizung  J. v. Kries, Über die Abhängigkeit der Dämmerungswerte vom Adaptionsgrade  — Theoretische Studien über die Umstimmung des Sehorgans  W. A. Nagel, Zwei optische Täuschungen  — Tiefenwahrnehmung im Dämmerlicht  E. v. Oppolzer, Grundzüge einer Farbentheorie  E. Em. Rådl, Untersuchungen über die Lichtreaktionen der Arthropoden  E. Storch, Über das räumliche Sehen  M. Straub, Die normale Refraktion des menschlichen Auges  Otto Weiss, Das Verhalten der Akkommodation beim stereoskopischen Sehen	37 146 148 107 257 256 254 254 145 145 145 323 106
Technisches Repertorium.	
Herstellung von Silberspiegeln	248 115 116
Neue Bücher.	
Felix Auerbach, Das Zeisswerk und die Carl Zeiss-Stiftung in Jena A. Frhr. von Hübl, Die Ozotypie	181 357 258 213
Preislisten, geschäftliche Mitteilungen 78, 118, 214, 288, 324, 358,	•
Als Referenten haben an diesem Bande mitgearbeitet die Herr E. Baur (München), H. Kauffmann (Stuttgart), M. Bodenstein (Leipzig), H. Konen (Bonn),	
B. Breyer (Tübingen-Göppingen), A. Pflüger (Bonn),	
E. Englisch (Stuttgart), K. Schaum (Marburg),	
A. Hagenbach (Bonn), M. Seddig (Marburg),	
F. Harms (Erlangen), W. Seitz (Würzburg),	
K. A. Hofmann (München), J. Zenneck (Straßburg).	

## Namen- und Sachregister.

Referate sind durch \* hinter der Seitenzahl bezeichnet.

Abschwächer, Amidoessigsäure, Homolka Bogojawlensky, Wirkung v. Metallen 249\*. auf phot Platte 384. Absorption, von Gläsern, Pflüger 140. -Bose, Zug-(strain-)theorie 102\*. 102\*. 103\*. Lichtfilter, Hartmann 259. — von Tartrazin, Precht 262. — von Metall-103\*. Braun und Schaum, Halogensilbernitraten, Hartley 142°. -- und Konschichten 377. stitution, Formanck 247\*; Hartley 211\*. Bromsilber und Jodsilber, Eder 35\* (So-Aceton im Entwickler, Lumière u. Sevelarisation). wetz 283. Brückner u. v. Brücke, Gesichtseindrücke Actinium, Hammer 99\*. 107\*. Adaptionsgrad, V. Kries 254\*. Caspari, s. Aschkinass. Akkomodation beim steroskop, Sehen, Chlorsilbergelatineplatten, König 212\*. Weiss 106\*. Chinin, Oxydation durch Chromsäure, Alberts Collodemulsion 115\*. Goldberg 32\*. Allan, Radioaktivität von Schnee 253\*. Chromsäure, Oxydation d. Chinins, Gold-Aluminium, Photometrie, Eder 245\*. berg 32\*. Amidoessigsäure, Homolka 249\*. Cohn, Metalloptik u. Maxwellsche Theorie Angström, Äquivalent d. Lichteinheit 30\*. 179\*. Arthropoden, Radl 105\*. Cyanin, Reflexionsvermögen, Nutting 246\*. Aschkinass u. Caspari, Bakterien u. Becque-- Sensibilisator, Miethe 37\*, Valenta relstrahlen 37\*. 249\*. Astronomie, Stereokomparator, Pulfrich 109\*. Dämmerungswerte, v. Kries 254\*. Atomgewicht des Radiums, Runge und Dichroit. Schleier, Lumière u. Seyewetz Precht 29\*. 195. 277. Auerbach, Zeisswerk 181\*. Donath, Projektionsapparat 94. Auge, Refraktion Straub 323\*. - Augen-Drecker, Intensität der Lichthöfe 183. hintergrund, Photographie, Nikolaew Dynar 358\*. 108\*. Dyson u. Harden, CO u. Cl in Licht 100\*. Ausbleichversahren 111\*; Neuhauss 250\*. Eberhard, Siliciumspektrum 346. — u. Backeland, Wirkg. met. Teilchen auf Hartmann, Bogenspektren etc. 210°. Eder, Sensitometrie 119. - Photometrie phot. Papiere 419. - Silbergehaltbest. in Papieren 423. von Mg, Al, P 245\*. - Solarisations-Bakterien unter Becquerelstrahlen, Aschuntersuchungen 35\*. Emissionsspektren des Si, Eberhard 346. kinass u. Caspari 37\*. Barus, Ionisation bei Phosphor 253\*. - Hg, Hagenbach u. Konen 342. -Kohlenoxyd, Lauwartz 160. - Tonerde, Becquerelstrahlen u. Bakterien, Aschkinass Loos 151. — ultrarote, Lehmann 135. u. Caspari 37\*. Benussi, Zöllnersche Täuschung 146\*. Englisch, Solarisation 364. Bichromatpräparate, Namias 417. Entladungen, Kondensator, Härdén 180\*. Blei, radioaktives, Hofmann und Wölfl 99\*. 251\*. — Teslaströme, v. Wesendonk 180\*. Entwicklung, mit Aceton, Lumière und Blix, Poggendorffsche Täuschung 148\*. Seyewetz 283. — Metochinon, dieselben

Bogen- u. Funkenspektren, Hartmann 210\*.

— Hartmann u. Eberhard 210\*.

71\*, Trioxymethylen, dieselben 77\*. -

von Chlorsilbergelatine, König 212\*. -

solar. Schichten, Eder 35\*. Precht 262. 355. — verzögerte, Precht 262. 355. Erregung des Sehorgans, Hess 256\*, 256\*.

Farbe org. Stoffe, Kauffmann 60.
Farbenempfindlichkeit (photograph.), Eder 119. — König 174. Miethe 37\*. Valenta 249\*.
Farbenempfindung (physiol.), Hering 257\*.

Farbenphotographie 111\*. — Neuhauss 250\*. — Sanger Shepherd 114\*.

Farbentheorie, Oppolzer 387\*.

Gase, radioaktive, Strutt 252\*.

Farbschleier, Lumière u. Seyewetz 195. 277. Flammenspektra, ultrarote, Lehmann 135. Filter für homog. Licht, Hartmann 259. Formánek, Konstitution u. Absorption 247\*. Funkenspektren, Hartmann 210\*. — und Eberhard 210\*. — Konen 237. 289.

Gates, Radioaktivität und Hitze 253\*.
Giesel, Radium 31\*. Polonium 213\*.
Polonium u. Radium 251\*.
Gitteraufstellung, Kruppsche, Konen 325.
Goldberg, Oxydation d. Chinins d. Chromsäure 32\*.
Goldstein, Kathodenstrahlen 250\*.
Grützner, stereoskop. Verss. 144\*.

Hagen u. Rubens, Reflexions- und Leitvermögen 179\*.

Hagenbach und Konen, Emissionsspektrum d. Hg 342.

Halogensilber, bindemittelfreies, Schaum und Braun 377, Schaum 383.

Hammer, Radium, Polonium, Actinium 99\*. Harden s. Dyson.

Härden, Entladungen eines Kondensators 180\*.

Hartley, Absorption u. Konstitution 211\*.

— von Metallnitraten 142\*. — brüchiges Pt, Konstitution 143\*.

Hartmann, Lichtsilter s. homog Licht 259. — Revision v. Rowlands Wellenlängensystem 215. — Bogen- u. Funkenspektren 210\*. — u. Eberhard 210\*. de Hemptinne, Lumineszenz von Gasen 98\*. Hering, Farbenempfindlichkeit des Auges 257\*. — stereoskop Wandbilder 111\*. Hess, Abklingen d. Erregg. im Schorgan 256\*. 256\*.

Hofmann, Radioaktivität (Sammelref.)
79. – u. Wölfl. radioakt. Blei 99\*.
251\*. – u. Zerban, radioakt. Thor 99\*.
Homolka, Amidoessigsäure im Abschwächer 249\*.

v. Hübl, Ozotypie 357\*.

Isocyanine, Miethe 37\*.

Jodsilber, Eder 35\*. — Lüppo-Cramer 11. Jonisation bei Phosphor, Barus 253\*.

Kathodenstrahlen, Goldstein 250\*. Kayser, Ziele der Zeitschrift 1.

Kauffmann, Farbe org. Stoffe (Ref.) 60. Kempf-Hartmann, Schwingungen der Telephonmembranen 38\*.

Kirchhoffsches Gesetz, Pflüger 8. — Pringsheim 360. 391. — Richarz 5. 359.

Kondensator, Entladungen Härden 180. Konen, Funkenspektren (Sammelref.) 237. 289. — Kruppsche Gitteraufstellung 325.

289. — Kruppsche Gitteraufstellung 325. — u. Hagenbach, Emissionsspektrum d. Hg. 342.

König, Sensibilisatoren (Orthochrom T) 174. — Entw. v. Chlorsilbergel. 212\*. Konstitution und Absorption, Formánek

247\*. — Hartley 211\*. Kothe, stereosk. Photographie 268. 305. Kruppsche Gitterausstellung, Konen 325.

Adaption 254\*. — Umstimmung d. Schorgans 254\*.

Latentes Bild, Baekeland 419. — Bogojawlensky 384. — Reiss 78\*. Lauwartz, Bandenspektrum d. Tonerde

Lauwartz, Bandenspektrum d. Tonerde 160.

Lehmann, Teleobjektiv, Spektroskopie 41. — ultrarote Flammenspektren 135. Leit- und Reflexionsvermögen, Hagen und Rubens 179\*.

Lichteinheit, Angström 30.

Lichtsilter, Hartmann 259. — ultraviolett durchlässige, Wood 301\*.

Lichthöfe, Drecker 183.

Loos, Bandenspektren des Kohlenoxyds

Lumière u. Seyewetz, Aceton im Entw. 283. — Metochinon 71\*. — Trioxymethylen im Entw. 77\*. — dichroitischer (Farb-)Schleier 195. 277.

Lumineszenz v. Gasen, de Hemptinne 98\*.

— v. Reten, v. Schweidler 252\*.

Lüppo-Cramer, Photochemie d. Jodsilbers 11. — von Schwermet. 50. — Trockenplatte 258\*.

Lymann, Spektrallinienverlängerung 211\*.

Magnesium, Photometrie, Eder 245\*. Maxwellsche Theorie und Metalloptik, Cohn 179\*.

Metalle, Wirkg. auf phot, Platte, Bogojawlensky 384.

Metalloptik, Cohn 179\*. — bei langen Wellen, Planck 179\*.

Metallsalze, Wirkg. auf photogr. Platten, Reiss 78\*.

Metochinon, Lumière u. Seyewetz 71\*. Miethe, Sensibilation d. Isocyanine 37\*. Mikrophonstromkurven, Ruhmer 114\*. Mikrophotographie, stereoskop., Scheffer 18. 149.

Nagel, Tiefenwahrnehmung im Dämmerlicht 145\*. — opt. Täuschungen 148\*. Namias, Alkalisalze org. Säuren in Bichromatpräp. 417.

Neuhauss, Ausbleichverfahren 250\*.

Nutting, Reflexionsvermögen im Ultraviolett 246\*.

Objektive, Dynar 358\*. — Unofokal 390\*. Oppolzer, Farbentheorie 387\*.

Optik, Metall-, Cohn 179\*. — für lange Wellen, Planck 179\*.

Optische Täuschungen, Benussi 146\*. — Blix 148\*. — Nagel 148\*.

Orthochrom, König 174. Ozotypie, v. Hübl 357\*.

Papiere, phot., Baekeland 419. 423.

Pechblende, Giesel 31\*.

Pflüger, Turmalin zur Prüfg. d. Kirchhoffschen Ges. 8. — Absorpt. v. Gläsern im phot. wirksamsten Teil d. Spektrums 140. 214.

Phosphor, Emanation, G. C. Schmidt 98°.

— Ionisation u. Kernbildg., Barus 253\*.

— Photometrie, Eder 245°.

Photochemie, von Halogensilber, Schaum u. Braun 377; Schaum 383. — von Jodsilber, Lüppo-Cramer 11. — von Schwermetallen, ders. 50. — von Kohlenmonoxyd plus Chlor, Dyson u. Harden 100\*. — Kinetik der Oxydation von Chinin, Goldberg 32\*. — Zugtheorie, Bose 102\*. 102\*. 103\*. 103\*.

Photometrie, von brennendem Mg, Al, P, Eder 245\*.

Planck, opt. Eigenschaften d. Metalle f. lange Wellen 179\*.

Platin, brüchiges, Konstitution, Hartley

Poggendorffsche Täuschung, Blix 148\*. Polonium, Giesel 213\*, 251\*. — Hammer 99\*.

Precht, Absorption des Tartrazins 262.

— verzögerte Entw. 262; Anwend. 355.

u. Runge, Radium 29\*.

Pringsheim, Kirchhoffsches Gesetz 360.
— Strahlungsgesetze 391.

- Strahlungsgesetze 391.

Projektionsapparat, Donath 94. - stereo-skop. Wandbilder, Hering 111\*.

Pulfrich, Stereokomparator in der Astronomie 109\*.

Pyrogallolentwickler, Valenta 35\*.

Quecksilber, Emissionsspektrum, Hagenbach u. Konen 342. — Radioaktivität, Strutt 252\*. Radioaktivität, Allan 253\*. — Barus 253\*. — Cook Gates 252\*. — Giesel 31. 213. 251\*. — Hofmann 79. — Hofmann u. Wölfl 251\*. — Hofmann u. Zerban 99\*. — v. Schweidler 252\*. — Strutt 252\*. — s. Radium.

Radium 324\*. — Giesel 31\*. — Hammer 99\*. — Runge u. Precht 20\*.

Radke, Solarisation u. Bildumkehrung 249\*. Radl, Arthropoden 105\*.

Reflexionsvermögen, Nutting 246\*. — u. Leitvermögen, Hagen u. Rubens 179\*. Refraktion des Auges, Straub 323\*.

Reichsanstalt 201.

Reiss, Metallsalze und latentes Bild 78\*. Richarz, Kirchhoffsches Gesetz 5. 359. Rowland, Wellenlängensystem, Hartmann 215.

Rubens, s. Hagen.

Ruhmer, Mikrophonstromkurven 114\*. Runge u Precht, Radium 29\*.

Sanger Shepherd, Farbenphotographie 114\*. Schaum, Nachtrag 383. — u. Braun, bindemittelfreies Halogensilber 377. Scheffer, Stereo-Mikrophotographie 18.

Scheffer, Stereo-Mikrophotographie 18
149.

Schleier, dichroit., Lumière u. Seyewetz 195. 277.

Schmidt, G.C., Emanation d. Phosphors 98\*. Schmuck, Negativumkehrung 250\*. Schnee, radioaktiver, Allan 253\*.

v. Schweidler, Reten 252\*.

Schwermetalle, Photochemie, Lüppo-Cramer 50.

Sehorgan, Erregung u. Ablauf ders., Hess 256\*. 256\*. — Umstimmung, v. Kries 254\*.

Selen, Reflexionsvermögen, Nutting 246\*.
Sensibilisation, Cyanin, Valenta 249\*.
Orthochrom, König 174.
Isocyanine, Miethe 37.

Sensitometrie, Eder 119.

Seyewetz, s. Lumière u. Seyewetz. Signiste-Verschluß 116\*.

Silberspiegel 248\*.

Silicium, Spektrum, Eberhard 346.

Solarisation, Eder 35°. — Englisch 364. — Radke 249°. — Schmuck 250°.

Spektroskopie, u. Teleobjektiv, Lehmann 41. Spektrum, v. Hg, Hagenbach u. Konen 342. — Kohlenoxyd, Loos 151. — Radium, Runge u. Precht 29\*. — Si, Eberhard 346. — Tonerde, Lauwartz 160. — Funken, Konen 237. 289. — Ultrarote, Lehmann 135. — Absorption, Pflüger 140. — Linienverlängerung, Lymann 211\*.

Stereoskopie, Grützner 144\*. — Hering 111\*. — Kothe 268. 305. — Nagel

145\*. — Pulfrich 109\*. — Scheffer 18.
149. — Storch 145\*.

Spitzenausströmung der Teslaentladungen,
v. Wesendonk 180\*.

Strahlungsgesetze, Pflüger 8. — Pringsheim
360. 391. — Richarz 5. 359. — und
Zwang, Bose 102\*. 102\*. 103\*. 103\*.

Storch, räumliches Sehen 145\*.

Straub, Refraktion d. Auges 323\*.

Stromkurven v. Mikrophonen, Ruhmer 114\*.

Strutt, Radioakt. v. Gasen aus Hg 252\*.

Sublimatverstärkung, Valenta 249\*.

Tartrazin, Absorption, Precht 262.
Täuschungen, opt., Nagel 148\*. — Zöllnersche, Benussi 146\*. — Poggendorfische, Blix 148\*.
Telephonmembrane, Kempf-Hartmann 38\*.
Teleobjektiv, u. Spektroskopie, Lehmann 41.
Teslaentladungen, v. Wesendonk 180\*.
Thor, radioakt., Hofmann u. Zerban 99\*.
v. Traubenberg, elektr. Zerstreuung am Vesuv 143\*.
Turmalin, Kirchhoffsches Gesetz, Pflüger 8.
Ultrarote Flammenspektra. Lehmann 135.

Ultrarote Flammenspektra, Lehmann 135. Ultraviolett, Absorption, Pflüger 140. — Filter, Wood 30°. — Reflexionsvermögen, Nutting 246°. Unofokal 390°. Urania, Donath 94.

Valenta, Pyroentwickler 35\*. — Sensibilisation d. Cyanin 249\*. — Sublimatverstärker 249\*.
 Verschluß, Sigriste 116\*.

Wandbilder, stereoskop., Hering 111\*. Weiss, Akkommodation bei stereoskop. Sehen 106.\*

Wellenlängen, Revision von Rowlands, Hartmann 215.

v. Wesendonk, Spitzenausströmungen d. Teslaentl. 180\*.

Winkelmann, Handbuch d. Physik 213\*. Wölfl, s. Hofmann u. Wölfl. Wood, ultraviolett durchlässige Filter 30\*.

Zeisswerk, Auerbach 181\*.
Zerban, s. Hofmann u. Zerban.
Zerstreuung, elektr., v. Traubenberg 143\*.
Zöllnersche Täuschung, Benussi 146\*.
Zugtheorie d. Licht- u. elektr. Wirkungen,
Bose 102\*. 102\*. 103\*. 103\*.

## Zeitschrift für wissenschaftliche Photographie, Photophysik und Photochemie

L Band. 1903. Heft 1.

## Ziele der Zeitschrift.

Wenn ein junges Menschenkind das Licht der Welt erblickt, so pflegen ihm gute Wünsche auf den Lebensweg mitgegeben zu werden, deren Fülle oft umgekehrt proportional zu seiner Lebensfähigkeit ist. Daher will ich, wenn mit dem vorliegenden Hefte auch ein erster Schrei dem Lichte entgegen ertönt, die guten Wünsche für mich behalten, und statt dessen lieber von Pflichten und Zielen sprechen.

Die neue Zeitschrift hat sich ein weites Arbeitsgebiet gesteckt, welches wir am kürzesten als Physik des Äthers bezeichnen können; damit umfassen wir gleichzeitig sowohl die Teile, welche, wie mir scheint, allein mit Recht als Strahlungserscheinungen bezeichnet werden, welche nämlich auf einer Wellenbewegung beruhen, als auch diejenigen, welche erst in neuerer Zeit entdeckt wurden und bei denen man ebenfalls von Strahlen spricht: Kathodenstrahlen, Röntgen-, Bequerel-Strahlen u. s. w., also diejenigen Erscheinungen, welche auf der Wirkung von Elektronen beruhen. Daß man hier noch die Bezeichnung Strahlen anwendet, ist wohl nur historisch zu entschuldigen, und dadurch bedingt, daß man anfangs die Erscheinungen nicht verstand; die ohne Einwirkung äußerer elektrischer Kräfte gradlinig erfolgende Ausbreitung veranlaßte damals den Namen der Strahlung.

Im Grunde haben die beiden Erscheinungsreihen so wenig miteinander zu tun, wie die Schallwellen in Luft mit dem Luftstrom eines Gebläses zu tun haben; im ersten Falle bleibt das vermittelnde Agens im wesentlichen an seiner Stelle, nur eine Bewegungsform oder ein Zustand desselben pflanzen sich fort; im zweiten Falle bleibt der Zustand des Mediums im wesentlichen unverändert, aber es wird selbst fortgeführt.

Eine Verknüpfung beider Erscheinungen hat aber doch ihre Berechtigung, schon weil das Agens in beiden Fällen das gleiche Zeitschr. f. wiss. Phot. 1.



ist, der Lichtäther. Außer diesem rein äußerlichen Zusammenhang besteht noch ein viel wichtigerer innerer, der eine Trennung der Ätherwellen von der Bewegung der Elektronen ganz verkehrt erscheinen lassen würde. Eine der bedeutsamsten Entdeckungen der Neuzeit, das von Faradays Genie vergeblich gesuchte Zeeman-Phänomen, hat sehr wahrscheinlich gemacht, daß die Emission diskontinuierlicher Spektra durch die Bewegung von Elektronen hervorgerusen wird. Es muß daher auch die Absorption von Ätherwellen durch die Elektronen stattfinden, diese erscheinen somit als das Bindeglied zwischen dem freien Lichtäther und der Materie. Ob letztere etwas vom Lichtäther Verschiedenes ist, oder nur ein Kondensationsprodukt von Elektronen, braucht man hier vorläufig nicht zu erörtern, sondern man wird gut daran tun, zunächst noch, wenigstens zur Beschreibung der Erscheinungen, die Existenz einer besonderen Materie anzunehmen.

Wie es mit der Strahlung der festen Körper steht, ob wir auch hier Strahlung nur durch Elektronen erregt haben, ist nicht so sicher. Doch ist es von Hause aus wahrscheinlich, daß sich das Atom bei dem Übergange aus dem gasförmigen in den festen Aggregatzustand in dieser Beziehung nicht ändert, sondern seine Elektronen mit ihren Wirkungen beibehält. Diese Wahrscheinlichkeit wird sehr erheblich gesteigert durch die Tatsache, daß in Plancks Strahlungsgleichung für den schwarzen Körper eine der beiden fundamentalen Konstanten gleich der Masse des Elektrons ist. Wie man daher früher den Unterschied zwischen diskontinuierlichen und kontinuierlichen Spektren durch die größere oder geringere Freiheit der Atombewegung erklärte, wird man sie nun durch die größere oder geringere Beeinflussung der Bewegung der Elektronen eines Atoms durch die der Nachbarn zu erklären haben. Denkt man sich nach dem Vorgange Runges das Atom unter dem Bilde eines Planetensystems, dessen positiver Kern die Hauptmasse enthält - für das Wasserstoffatom etwa 1500 mal soviel, als ein Elektron - und welches von einer Anzahl negativer Elektronen als Planeten in elliptischen Bahnen umkreist wird, so hätten wir die Änderungen der Spektra durch die gegenseitige Einwirkung solcher Planetensysteme zu erklären. Wie man sieht, wird durch die neue Auffassung die Einsicht in die Verhältnisse nicht gerade erleichtert.

Jedenfalls scheint es nach dem Besprochenen, als ob alle Strahlung auf Grund von Temperaturerhöhung durch Elektronenbewegung hervorgerusen werde. Noch viel selbstverständlicher erscheint das für elektrisch erregtes Leuchten. Wie steht es aber mit den Erscheinungen der Fluoreszenz und Phosphoreszenz? Offenbar werden wir auch hier logischer Weise annehmen müssen, daß durch Austreffen von Ätherwellen (Lichtstrahlen) oder Elektronen (z. B. Kathodenstrahlen) direkt nur die Elektronen der Körper erregt werden. Ob dann die Elektronen mehr oder weniger gedämpst und durch die ponderable Materie beeinflußt weiter schwingen, oder ob sie das Molekel modifizieren und bei einer folgenden Rückbildung desselben das Fluoreszenzlicht ausgesandt wird, oder was auch sonst der Vorgang sein mag, wahrscheinlich ist die Mitwirkung der Elektronen. Charakteristisch ist daßur, daß das Radium, eine offenbar an Elektronenüberschuß krankende Substanz, phosphoresziert, in den Salzlösungen fluoresziert.

Durch solche Überlegungen gelangt man dahin, jede Strahlung, eigentliche und uneigentliche, an die Anwesenheit von Elektronen geknüpft anzusehen, und so ergibt sich die Zusammenfassung beider Erscheinungsklassen als notwendige Konsequenz.

Welcher Art aber die Vermittlerrolle der Elektronen zwischen dem freien Lichtäther und der Materie ist, das ist eine ganz andere und wie mir scheint, äußerst schwierige Frage, zu deren Lösung noch sehr wenig geschehen ist. Wie z. B. bewirkt Temperatursteigerung, d. h. Erhöhung der kinetischen Energie der Materie, stärkeres Leuchten, d. h. größere Amplitude der Elektronen? Wie wird umgekehrt bei der Absorption aus der ursprünglich durch Mitschwingen erzeugten Elektronenbewegung Wärme? Es treten überhaupt, wenn man diese Anschauung etwas weiter ins Detail verfolgt und für bestimmte Tatsachen nach Erklärung sucht, eine Unzahl von Fragen und Schwierigkeiten auf. Freilich ist die ganze Anschauung noch so neu, daß man sich dessen nicht wundern darf; es wird gerade eine Hauptaufgabe der in dieser Zeitschrift erscheinenden Arbeiten sein müssen, Licht in dies Dunkel zu bringen. Dazu werden einerseits die spektralen Beobachtungen, vor allem über das Zeemanphänomen und die Veränderlichkeit der Spektra, die uns über das Verhalten der an Materie gebundenen Elektronen unterrichten, andererseits Untersuchungen über die uneigentlichen Strahlen, welche das freie Elektron behandeln, heranzuziehen sein.

Das eigentlichste Gebiet der Zeitschrift, die Photographie und Photochemie, habe ich bisher nicht erwähnt, sie scheinen außer Zusammenhang mit den Elektronen zu bleiben. Aber sollte das

Digitized by Google

1 \*

nicht nur scheinbar sein? Was wissen wir denn eigentlich bisher über den inneren Vorgang eines photochemischen Prozesses? Ich denke: Nichts. Denn wenn man sagt, das Licht spalte z. B. aus den Haloidverbindungen des Silbers einzelne Atome von Cl oder Br ab, oder wenn man sagt, in S oder P trete durch Licht eine Umlagerung der Atome ein, so ist das eine rein äußerliche Beschreibung der Tatsachen. Eines wissen wir sicher: alle diese Vorgänge verbrauchen Energie, sie entziehen sie dem Licht, d. h. sie absorbieren dasselbe. Wenn wir oben sahen, daß diese Absorption aller Wahrscheinlichkeit nach nur durch die Elektronen vermittelt wird, so sind wir also auch für die photochemischen Prozesse beim Elektron angelangt, und ein tiefer dringendes Verständnis wird auch hier erst erreicht werden, wenn der Mechanismus seiner Vermittlerrolle erkannt ist.

So sehen wir denn, daß das noch so junge Elektron — der Name ist erst vor 30 Jahren durch Stoney eingeführt, seine Größe durch Stoney und Richarz bestimmt worden - für alle hier zu behandelnden Aufgaben von fundamentaler Wichtigkeit wird. diesem Sinne kann man präziser sagen, die Aufgabe der neuen Zeitschrift sei: die Physik des Elektrons zu fördern. Wenigstens muß das das hohe Endziel sein; bei der Lösung der Aufgabe freilich muß viel kleinere Arbeit geleistet werden, sei es die Entdeckung eines neuen Entwicklers, die Beobachtung eines photochemischen Prozesses, die Ausmessung eines Spektrums, oder die Beschreibung einer Beobachtung im Geißlerrohr. Wenn es sich um den Bau eines mächtigen Palastes handelt, muß es auch Leute geben, die Steine brechen, sie zufahren oder Mörtel anrühren; es kann nicht nur leitende Architekten geben. Jeder zugefügte Stein trägt zum Gelingen des Baues bei, jede Arbeit muß dankbar anerkannt werden, vielleicht erweist gerade sie sich einmal von größter Bedeutung.

Hoffen wir, daß diese Zeitschrift dem Bau tüchtige Arbeiter zuführt.

H. Kayser.

### Bemerkungen zur Theorie des Kirchhoffschen Gesetzes.

Von F. Richarz.

In dem von Kirchhoff selbst gegebenen Beweise seines Gesetzes bieten diejenigen Schritte, welche sich auf die Gesamtstrahlung beziehen, keine Schwierigkeiten dar. Man denkt sich den bestrahlten nicht-schwarzen Körper vom Emissionsvermögen E eingeschlossen in eine vollkommen schwarze Hülle. Wenn Temperaturgleichgewicht vorhanden sein soll, muß das Emissionsvermögen E kleiner sein als dasjenige e eines vollkommen schwarzen Körpers; und zwar in demselben Verhältnis, in welchem auch das Absorptionsvermögen A des nicht-schwarzen Körpers kleiner ist als das (gleich I gesetzte) eines vollkommen schwarzen Körpers. Das Verhältnis E/e werde das relative Emissionsvermögen des betreffenden Körpers genannt und soll mit & bezeichnet werden. Dann folgt aus der Gleichheit von & und A für die Gesamtstrahlung natürlich keineswegs auch schon diese Gleichheit für jede einzelne Wellenlänge; vielmehr wäre zunächst auch denkbar, daß Ungleichheiten von Emission und Absorption für die eine Wellenlänge in dem einen Sinne, für die andere in dem andern Sinne vorkämen, so daß für die Gesamtstrahlung doch die bewiesene Gleichheit stattfindet. Derjenige Teil von Kirchhoffs eigenem Beweis seines Gesetzes, welcher sich auf die Einzelstrahlung bezieht, bietet nun große logische Schwierigkeiten dar, derentwegen auf das hingewiesen werde, was über sie Kayser in seinem Handbuch der Spektroskopie, Bd. II (1902), S. 27, sagt. An derselben Stelle hebt Kayser die Einfachheit und Unbedenklichkeit des kürzlich von Pringsheim 1) gegebenen Beweises hervor.

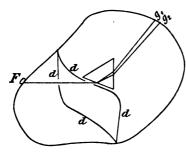
Einen anderen einfacheren Beweis für die Einzelstrahlung hat auch Helmholtz in seinen soeben erschienenen Vorlesungen über Theorie der Wärme (gehalten 1890 und 1893, herausgegeben vom Schreiber



I) E. Pringsheim, Verhandl, d. deutsch. Physikal. Ges. 8. p. 81-84. 1901.

dieser Zeilen) gebracht. Auf Seite 162—164 führt er zuvor eine Schlußfolge aus, deren Prinzip im wesentlichen von Balfour Stewart herrührt; die dortige Überlegung gilt aber nur für die Emission bezw. Absorption senkrecht zur Oberfläche ausgesandter bezw. eintretender Strahlen.<sup>1</sup>) Sodann folgt auf S. 165 der neue Beweis:

"Die Gültigkeit des Kirchhoffschen Gesetzes für jede einzelne Strahlenart läßt sich auch, wie für die Gesamtstrahlung, aus dem Bestehen des Wärmegleichgewichts zwischen Körpern von gleicher Temperatur herleiten. Wir beginnen mit der Betrachtung absolut schwarzer Körper. Wie wir bewiesen haben, ist die gesamte Strahlungsintensität i pro Flächeneinheit der Oberfläche (eine Kirchhoffs e proportionale Größe) für alle schwarzen Körper dieselbe. Es könnte aber trotzdem bei einem gewissen schwarzen Körper die partielle Strahlungs-



intensität für eine bestimmte Farbe  $f_1$  von bestimmter Brechbarkeit größer sein als bei allen anderen schwarzen Körpern, wenn sie dann nur auch für irgend eine andere Farbe  $f_2$  kleiner wäre als bei allen anderen: ohne daß das Wärmegleichgewicht durch die Gesamtstrahlung gestört würde. Nun kann man aber durch verschiedene

optische Apparate, z. B. durch liniierte Spiegel und durch Prismen, erreichen, daß Strahlen von bestimmter Spektralfarbe vorzugsweise eine Richtung einschlagen, Strahlen von einer anderen (reinen) Farbe eine andere. Denken wir uns z. B. im Innern einer absolut schwarzen Hülle ein vollkommen durchsichtiges Prisma. Dann kann man durch geeignet aufgestellte, vollkommen spiegelnde Diaphragmen d erreichen, daß von der Strahlung der einen Seite der Hülle nur die von einem bestimmten Flächenelement F ausgehende als ein geradliniges Bündes allein auf das Prisma fällt, von ihm gebrochen wird in der Weise, daß eine Stelle  $g_1$  auf der anderen Seite der Hülle nur von denjenigen Strahlen des Bündels getroffen wird, deren Farbe  $f_1$  ist, eine andere  $g_2$  nur von solchen der Spektralfarbe  $f_2$ . Nach der in § 42 entwickelten Reziprozität des Strahlenganges gelangen dann auch umgekehrt nur Strahlen der Farbe  $f_1$  von der Stelle  $g_1$  aus, und nur solche von  $f_2$  von  $g_2$  aus

<sup>1)</sup> Über den Beweis von Balfour Stewart vergl. Kayser, Spektroskopie. Leipzig 1902. II. p. 8-12.

nach F. Die Stelle der Hülle bei g, und g, bestehe nun aus einer solchen schwarzen Substanz - wenn sich eine fände - für welche die Emission der Farbe  $f_1$  größer sei, und die der Farbe  $f_2$  kleiner als bei allen andern schwarzen Körpern, während das Absorptionsvermögen von vornherein bei allen absolut schwarzen Körpern nach deren Definition für alle Farben = 1 sein muß. Dann wird in bezug auf die gegenseitige Zustrahlung von g, und F kein Gleichgewicht stattfinden, insofern, als ersteres mehr emittiert, als es von F erhält und absorbiert. Umgekehrt wird die von f, getroffene Stelle g<sub>2</sub> weniger emittieren als sie von F erhält und absorbiert. Infolgedessen müßte, wenn ursprünglich auch die Hülle überall gleiche Temperatur hatte, nun die von  $f_1$  getroffene Stelle kälter werden, die von f, getroffene wärmer, im Widerspruch mit dem Postulate, das zwischen den verschiedenen Teilen eines überall gleichmäßig temperierten Körpers Wärmegleichgewicheit herrschen muß. Es kann also keine schwarze Substanz geben, für welche nicht die auf die Flächeneinheit bezogene Intensität der Strahlung (proportional Kirchhoffs e) denselben Wert hätte wie für jeden anderen schwarzen Körper, auch in bezug auf jede Farbe einzeln genommen.

Man sieht sogleich, daß es bei dieser Schlußweise nur darauf ankommt, daß an jedem Orte dasjenige Verhältnis von Emission und Absorption stattfindet, bei welchem nirgends in dem betrachteten System Temperaturänderungen stattfinden; und zwar muß dasselbe Verhältnis, welches für die Gesamtstrahlung gilt, auch für jede einzelne Strahlengattung allein gelten. Bei nicht-schwarzen Körpern ist für die Gesamtstrahlung jene Bedingung erfüllt, wenn das relative Emissionsvermögen  $\mathfrak E$  gleich ist dem Absorptionsvermögen A; und durch Betrachtungen, die an eine Anordnung, wie die in der Figur dargestellte anknüpfen, erhält man auch bei ihnen denselben Schluß, daß das Kirchhoffsche Gesetz für beliebig beschaffene Körper:

auch für jede Strahlenart allein genommen gelten muß."

Soweit Helmholtz. Gegen einen derartigen Beweis wendet jedoch Kayser (l. c. pag. 27) mit Recht ein, daß ein vollkommen durchsichtiges Prisma unmöglich sei, da vollkommene Durchsichtigkeit und dispergierende Eigenschaften sich ausschließen. In der Tat ist ja die Abhängigkeit der Fortpflanzungsgeschwindigkeit von der Wellenlänge nur eine Folge der Absorption gewisser Wellenlängen, und zwar in den Fällen der normalen Dispersion von Absorption

im Ultravioletten. Dieser Einwand entfällt nun aber, sobald man den Grundgedanken seines Beweises nicht, wie Helmholtz, durchführt unter Benutzung eines Prismas, sondern wie er schon selbst als möglich andeutet, unter Benutzung eines "liniierten Spiegels", am einfachsten eines Konkavgitters, welches so aufgestellt sei, daß es von F ein reelles Beugungsbild in der Farbe  $f_1$  bei  $g_1$ , in der Farbe  $f_2$  bei  $g_3$  entwerfe. Mit dieser Abänderung wäre wohl die Helmholtzsche Vereinfachung des Kirchhoffschen Beweises durchaus einwandfrei.

(Eingegangen am 14. März 1903.)

## Prüfung des Kirchhoffschen Gesetzes an der Emission und Absorption glühenden Turmalins.

Von A. Pflüger. 1)

Das Kirchhoffsche Gesetz sagt bekanntlich aus, daß für einen beliebigen Körper das Verhältnis seines Emissionsvermögens E zum Absorptionsvermögen A gleich dem Emissionsvermögen e des absolut schwarzen Körpers sei, und zwar für dieselbe Körpertemperatur  $\theta$ , dieselbe Wellenlänge  $\lambda$  der Strahlung, aber für jede beliebige Polarisationsrichtung. Für ein bestimmtes  $\theta$  und  $\lambda$  gilt also immer:

$$\frac{E}{A} = e$$
.

Während die indirekten Bestätigungen dieses Gesetze zahlreich sind, mangelt es bisher an direkten Beweisen. Als einzige Versuche eines solchen müssen angesehen werden die Arbeiten der Herren Bouman und Rosenthal. Sie maßen spektrobolometrisch die Emission und Absorption von erwärmtem Quarz, Glimmer und Glas, sowie die Emission von Kupferoxyd, das sich nahezu wie ein schwarzer Körper verhält, und fanden Proportionalität zwischen der  $\frac{A}{E}$  und der e-Kurve, erreichten aber keine große Genauigkeit.

Nun hat schon Kirchhoff einen Versuch angegeben, der das Gesetz direkt zu prüfen gestattet. Eine parallel zur optischen Achse geschliffene Turmalinplatte absorbiert den ordinären Strahl, dessen



<sup>1)</sup> Vergl. Drudes Annalen 7. 1902, p. 806.

Polarisationsebene parallel der Achse steht, stärker, als den extraordinären. Wir bezeichnen das Absorptionsvermögen für die beiden Polarisationsrichtungen mit  $A_o$  bezw.  $A_e$ . Es ist also  $A_o > A_e$ .

Nehmen wir nun an, daß der Kristall diese Eigenschaft auch in der Glühhitze beibehalte. Dann wird die glühende Platte senkrecht zu ihrer Oberfläche Strahlen emittieren, die teilweise polarisiert sind, und zwar in der durch die optische Achse gelegten Ebene. Denn nach dem Kirchhoffschen Gesetz müssen die Emissionsvermögen  $E_o$  und  $E_e$  für parallel und senkrecht zur Achse polarisierte Strahlen sich verhalten wie die Absorptionsvermögen; es muß also gelten:  $\frac{A_o}{A_a} = \frac{E_o}{E_a}.$ 

 $E_o$  ist also größer als  $E_e$ . Ein roher Versuch von Kirchhoff bestätigte die Richtigkeit dieser Annahme. Eine glühende Turmalinplatte wurde durch einen Kalkspatkristall betrachtet. Die Doppelbrechung im Kalkspat erzeugt zwei Bilder der Platte, die sich, und zwar in dem richtigen Sinne, als verschieden hell erweisen.

Um diesen Versuch messend zu wiederholen, müssen die Größen  $A_o$ ,  $A_o$ ,  $E_o$ ,  $E_o$  einer glühenden Turmalinplatte für eine bestimmte

Wellenlänge gemessen werden. Dies geschieht vermittelst eines Spektralphotometers. Das Instrument muß mit einem Nicol versehen sein, um die beiden senkrecht zueinander polarisierten Komponenten der Lichtstrahlung jede für sich untersuchen zu können.

Die Versuchsanordnung ist die folgende (vergl. Fig. 1). J ist eine Lichtquelle, und zwar eine hell erleuchtete Milchglasscheibe, die bis auf ein Rechteck von einigen Quadratmillimetern Größe abgeblendet ist. Von diesem Rechteck wird durch die Linse  $L_1$  ein reelles Bild auf die Oberfläche der Turmalinplatte T entworfen. Letztere steht parallel der Milchglasscheibe; sie wird von unten durch eine schwalbenschwanzförmige, punktiert gezeichnete Bunsenflamme zur Rotglut erhitzt. Von der Turmalinplatte, und damit auch von dem Bilde der Lichtquelle, deren Strahlen also die Platte durchsetzen, entwirft die Linee L ein reelles Bild auf dem Spalt

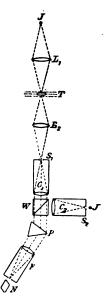


Fig. 1.

die Linse  $L_2$  ein reelles Bild auf dem Spalt  $S_1$  des Lummer-Brodhunschen Spektralphotometers. Die beiden Kollimatorrohre  $C_1$ 

und  $C_2$ , der Glaswürfel W, das Prisma P, das Fernrohr F dieses Instruments sind schematisch angegeben. J' ist die konstante Vergleichslichtquelle, auf die alle Messungen bezogen werden. N ist ein zwischen Okular und Auge eingeschaltetes drehbares Nikol.

Der Gang der Messung ist der folgende. Zunächst wird das Nikol N so eingestellt, daß seine Polarisationsebene einer der Polarisationsebenen des Turmalins parallel steht. Dann wird J abgeblendet und die Intensität der Lichtstrahlung, also das E des glühenden Turmalins für eine bestimmte Wellenlänge (nur im Rot, da die Intensität in den übrigen Spektralbezirken bei der schwachen Rotglut zu gering ist) gemessen, und zwar sowohl in der eben erwähnten, wie in der um 90 Grad gedrehten Stellung des Nikols. Dies ergibt die beiden gesuchten Größen  $E_{\epsilon}$  und  $E_{o}$ , ausgedrückt in Einheiten der Vergleichslichtquelle.

Nun wird die Blendung der Lichtquelle J entsernt, und dieselbe Messung wie vorher durchgeführt. Zu der vom Turmalin emittierten Strahlung addiert sich jetzt der von ihm durchgelassene Bruchteil D der Strahlung der Lichtquelle, mit den beiden Komponenten  $D_{\rm e}$  und  $D_{\rm e}$ . Wir messen also jetzt die Lichtintensitäten  $E_{\rm e} + D_{\rm e}$  und  $E_{\rm e} + D_{\rm e}$ .

Endlich entfernen wir den Turmalin ganz aus dem Strahlengang und messen nur die Intensität der Lichtquelle J in beiden Lagen des Nikols. Die beiden Intensitäten sollen  $J_e$  und  $J_o$  heißen. Sie müßten natürlich gleich groß sein, wenn sie nicht im Innern des Apparates ungleiche Schwächungen und Veränderungen erlitten.

Um aus den J und D die A zu bestimmen, müssen wir noch den Betrag des vom Turmalin reflektierten Bruchteile R der auffallenden Intensität J kennen. Wir berechnen  $R_e$  und  $R_o$  aus den bekannten Brechungsindices  $n_e$  und  $n_o$  des Turmalins, wobei wir voraussetzen, daß diese sich mit der Erhitzung des Turmalins nicht so erheblich ändern, daß das Resultat stark beeinträchtigt wird. Da R nur etwa 6 Prozent beträgt, ist diese Annahme ganz unbedenklich. So erhalten wir:

$$\begin{split} A_o &= J_o (1 - R_o - D_o) \\ A_e &= J_e (1 - R_e - D_e). \end{split}$$

' Durch die drei Messungen sind alle Größen, die wir brauchen, bestimmt.

Untersucht wurden drei, aus drei verschiedenen Kristallindividuen

geschnittene Platten. Die Tabelle der Resultate zeigt, daß in der Tat, wie das Kirchhoffsche Gesetz es verlangt, die Gleichung

$$\frac{A_{\epsilon}}{A_{\bullet}} = \frac{E_{\epsilon}}{E_{o}}$$

mit großer Genauigkeit erfüllt ist.

No.	Kristall	λ in μμ	$\frac{A_e}{A_o}$	$\frac{E_e}{E_o}$	Δ
1	I	635	0,580	0,578	0,4 %
2	п	635	0,650	0,641	1,2
3	п	610	0,488	0,492	0,8
4	III	635	0,600	0,589	1,8
5	III	610	0,439	0,438	0,2
6	III	635	0,590	0,594	0,7

(Eingegangen am 14. Febr. 1903.)

#### Zur Photochemie des Jodsilbers.

Von Lüppo-Cramer in Frankfurt a. M.

(Mitteilungen aus dem wissenschaftlichen Laboratorium der Trockenplattenfabrik Dr. C. Schleussner, Aktiengesellschaft in Frankfurt a. M.)

Mit der Ersetzung des sogen. "nassen Verfahrens" im photographischen Negativprozeß durch die Trockenplatte trat nicht nur die Ersetzung des Bindemittels Kollodium durch die Gelatine, sondern auch die des Jodsilbers durch das Bromsilber ein, und die physikalische Entwickelung wurde durch die chemische verdrängt. Neben der Bromsilbergelatine spielt im Trockenverfahren die Chlorsilbergelatine, deren Wesen 1881 von Eder und Pizzighelli studiert wurde, noch eine Rolle für *Positiv*prozesse mit Entwickelung, und auch die gemischte *Chlorbromgelatine* findet vielfach Anwendung.

Jodsilber wird in Form von Gelatineemulsion bekanntlich nur in geringen Zusätzen bis zu wenigen Prozenten zur Bromsilbergelatine verwendet; als selbständiger, bilderzeugender Körper kam es nicht in Frage und ist als solcher auch keiner eingehenden Untersuchung gewürdigt worden 1). Eine einfache Überlegung ver-

<sup>1)</sup> Siehe Eders Ausführl, Handb. d. Phot., Bd. 3, 5. Aufl., p, 29 (1902).

anlaßte mich zur Annahme der Möglichkeit, daß das emulgierte Jodsilber vielleicht nur verkannt und deshalb eines weitergehenden Studiums wohl wert sein könnte.

Vergleichen wir die verschiedenen Halogenide des Silbers miteinander in photochemischer Beziehung, so finden wir zunächt, daß das *Bromsilber* die Lichtempfindlichkeit des Chlorsilbers in jeder Form bedeutend übertrifft.

Wir finden ferner, daß die Reduktion des Chlorsilbers viel leichter erfolgt als die des Bromsilbers. Während für die Hervorrufung von Chlorsilbergelatine schon recht schwache Entwickler genügen¹) und Rapidentwickler Schleier veranlassen, verträgt die Bromsilberemulsion erheblich energischere Entwickler und ist gegen schwache Reduktionsmittel, die Chlorsilber noch entwickeln, fast indifferent.

Im Daguerreotypprozeß wie im nassen Verfahren ist nun Fodsilber das lichtempfindlichste der Silberhalogenide. In beiden dieser alten Prozesse ist die Entwickelung eine physikalische, eine Anziehung des fein verteilten Quecksilbers oder des naszierenden Silbers durch das latente Bild; eine Reduktion des Fodsilbers findet nicht statt.

In der Widerstandsfähigkeit der Silberhalogenide gegen Reduktionsmittel findet zweifellos eine Aufsteigung von Chlor- über Brom- zu Jodsilber statt, wie die aus wässerigen Lösungen ausgefällten Körper zeigen und verschiedene rein chemische Überlegungen bestätigen.

Da nach dem periodischen System der Elemente, nach welchem die Eigenschaften der Elemente, und damit die ihrer Verbindungen, Funktionen der Atomgewichte sind, in jeder Richtung eine Skala in der Reihenfolge Chlor-, Brom-, Jodsilber zu vermuten wäre und, wie die obigen Überlegungen ergeben, diese Skala auch in Bezug auf die Lichtempfindlichkeit stimmte, wenn wir das Jodsilber im Kollodiumprozeß bei physikalischer Entwickelung ins Auge fassen, so sollte man annehmen, daß auch bei chemischer Entwickelung das Jodsilber das lichtempfindlichste der drei Halogenide sein müßte. Das Hindernis, weshalb diese Lichtempfindlichkeit des Jodsilbers nicht in die Erscheinung tritt, könnte vielleicht darin zu suchen sein, daß man nicht Entwicklersubstanzen oder Entwicklermischungen von hinreichender Reduktionskraft in Anwendung brachte.



<sup>1)</sup> Vergl. Liesegang in Eders Jahrbuch f. Phot. für 1902, p. 572 u. 573. S. auch König, Photogr. Korresp. 1903, p. 14.

Um dieser Frage näher zu treten, habe ich die Emulgierung von Jodsilber in Gelatine näher studiert und nach vielen Versuchen unter Zugrundelegung meiner Erfahrungen in der Trockenplattentechnik Jodsilbergelatineplatten erhalten, die eine außerordentlich große Deckkraft und gleichzeitig ein homogenes feines Korn zeigten. Die Lichtempfindlichkeit dieser Platten bei nachfolgender Hervorrufung in einem normalen Entwickler ist recht gering; sie ist annähernd die einer Chlorsilbergelatine-Emulsion, wie man sie nach den Angaben von Eder 1) erhält. Eisenoxalat entwickelt in der für Bromsilberplatten gewohnten Zeit gar nicht, doch tritt bei längerer Einwirkungsdauer eine deutliche Hervorrufung ein. Wesentlich stärker wirkt Metolpottasche, noch stärker Amidol mit viel Sulfit und in großer Konzentration. Verwendet man aber Amidol mit Alkali nach folgendem Rezept: 100 ccm Wasser, 20 g wasserfreies Sulfit, 2 g Amidol + gleiches Volumen zehnprozentiger Pottaschelösung, so erhält man eine recht rapide Anfangsreduktion auch bei wesentlich kürzerer Exposition, wobei die unbelichteten Partien der Platte glasklar bleiben, während dieser Entwickler Bromsilberplatten total verschleiert. Ich versuchte also noch stärker wirkende Hervorrufungssubstanzen in Anwendung zu bringen, wobei solche Körper, die man zur Entwickelung von Bromsilber schon gar nicht mehr gebrauchen kann, ihre Dienste am besten zu tun versprachen.

Herr Dr. M. Andresen, der auf dem Gebiete der Entwicklerchemie wohl die meiste Erfahrung besitzt, hatte die außerordentliche Liebenswürdigkeit, mir für den angedeuteten Zweck eine Reihe von Substanzen, die in alkalischer Lösung Bromsilber nur unter totaler Verschleierung entwickeln, zur Verfügung zu stellen. Es waren dies Triamidophenol, Diamidoresorcin und Triamidoresorcin, die ich nach dem für Amidol oben angegebenen Rezepte in Anwendung brachte. Von diesen Körpern entwickeln die beiden letztgenannten das Jodsilber noch wesentlich rascher und intensiver als Amidolpottasche, sie geben allerdings in kürzester Zeit so stark gefärbte Brühen, daß die Gelatine sich intensiv färbt. Indessen ist auch bei Anwendung des rapidesten Triamidoresorcins in alkalischer Lösung eine recht lange Exposition nötig, und auch bei längster<sup>2</sup>) Entwickelungsdauer erhält man nur ein ganz dünnes Bild.

<sup>1)</sup> Siehe Eders Ausführl. Handbuch d. Phot., 3. Bd., 5. Aufl., p. 727 (1902).

<sup>2)</sup> Vielleicht wird die nur im Anfange recht rapide Wirkung der Entwicklersubstanzen, die sehr bald nachläßt, zum Teil auch mit bedingt durch das Auftreten

Die Fixierung der Jodsilbergelatine gelingt nicht mehr in Thiosulfat, sondern man muß zum Cyankali greisen, ist dann aber genötigt, um die Auslösung des Bildes selbst zu verhindern, Sulfit als Gegenmittel gegen die Oxydation des Silbers hinzuzusügen. Ich verwendete: 10 g Cyankali, 20 g Sulfit wasserfrei + 200 ccm Wasser. In diesem Bade löste sich das Jodsilber in 5 bis 10 Minuten glatt auf, ohne daß das Bild angegriffen wird, wie ein Parallelversuch mit einem gewöhnlichen Negativ zeigte. Auch bei längster Entwickelungsdauer bleibt das Bild auf Jodsilber so dünn, daß kein normal kopiersähiges Negativ erzielt werden kann.

Es scheint aus diesen Versuchen hervorzugehen, daß in der Tat die Jodsilbergelatine für die Praxis unbrauchbar ist, In theoretischem Interesse erschien es mir aber dennoch wichtig, nach weiteren Beweisen dafür zu suchen, daß nicht nur eine schwere Reduktion, sondern wirklich eine geringe Lichtempfindlichkeit des Jodsilbers in emulgierter Form vorliegt.

Ich versuchte deshalb zunächst Jodsilber-Kollodiumemulsion, die ich durch Überführung einer Bromsilber-Kollodiumemulsion durch Digestion mit Jodkalium in Jodsilber herstellte, indem ich 200 ccm Emulsion von Albert mit einer Lösung von 45 g Jodkalium in 50 ccm Wasser + 50 ccm Alkohol versetzte, die Emulsion nach einiger Zeit mit Wasser fällte, auswusch und wieder in Alkoholäther löste.

Auch diese Jodsilberemulsion ist gegenüber der Bromsilberemulsion äußerst wenig empfindlich, auch bei Hervorrufung mit Amidolpottasche.

Weitere Hinweise hoffte ich durch Behandlung des latenten Bildes auf Bromsilber mit Jodkalium zu erhalten. Ein latentes Bild auf gewöhnlicher Trockenplatte wurde zwei Minuten lang in fünfprozentiger Jodkaliumlösung gebadet und nach gründlichem Waschen in Amidolpottasche entwickelt; es ergab sich ein schleierfreies, aber sehr dünnes und gänzlich unterexponiert erscheinendes Bild; das außerordentlich langsame Fixieren in Thiosulfat bewies die eingetretene Umwandlung in Jodsilber.

Da das latente Bild auf Bromsilberkollodium durch Baden in



der von Lumière und Seyewetz (Eders Jahrbuch f. Phot. für 1898, p. 105) nachgewiesenen Imidooxydationsprodukte, die in dem Maße entstehen, wie die Entwickelung vor sich geht, und die in umgekehrtem Sinne wie der Entwickler auf das Bromsilber wirken.

Bromkalilösung stark abgeschwächt wird, bei gleichzeitiger Gegenwart von Alkali jedoch unverändert bleibt 1), und diese Reaktion auch mit Jodkalium + Bromsilbergelatine vor sich gehen könnte, so wiederholte ich den letzten Versuch bei gleichzeitiger Gegenwart von Soda und machte eine Kontrollprobe mit dem alkalischen Jodkaliumbade vor der Exposition. Es stellte sich dabei heraus, daß bei der Überführung des Bromsilbers in Jodsilber vor der Exposition keinerlei Bildspur erhalten wurde, daß aber bei der Behandlung des latenten Bromsilberbildes mit derselben Jodkalilösung ein wenn auch wesentlich dünneres Bild als auf der Kontrollplatte erhalten wurde. Hieraus scheint einwandsfrei hervorzugehen, daß in der Tat die Lichtempfindlichkeit und nicht nur die geringe Disposition zur Hervorrufung der Ursache des Verhaltens des Jodsilbers in emulgiertem Zustande ist. Weiter bestätigt wurde dies durch eine analoge Behandlung von Bromsilberkollodiumplatten mit alkalischer Jodkalilösung und nachfolgender physikalischer Entwickelung: vor der Belichtung verhindert die Umwandlung des Bromsilbers in Jodsilber das Zustandekommen eines Bildes, vollzieht man nach der Belichtung die Überführung in Jodid, so erhält man mit naszierendem Silber ein Bild, wenn auch ein wesentlich dünneres und kürzer exponiert erscheinendes, als auf der Bromsilberemulsion.

Da also weder das Bindemittel noch die Art der Hervorrufung einen fundamentalen Unterschied in dem relativen Empfindlichkeitsverhältnis von Jod- zu Bromsilber bedingt, so könnte vielleicht der beim nassen Prozeß vorhandene Silbernitratüberschuß die Ursache der höheren Empfindlichkeit sein. Es zeigte sich jedoch, daß auch nach dem Sensibilisieren im Silberbade das in Kollodium emulgierte Bromsilber annähernd dieselbe, viel höhere Empfindlichkeit (bei physikalischer Entwickelung) aufwies, als das analog behandelte Jodsilber.

Die vorgeführte Reihe von Versuchen scheint also in der Tat dem Jodsilber in emulgierter Form eine Ausnahmestellung zu geben, die mit unseren derzeitigen theoretischen Überlegungen nicht in Einklang zu bringen ist, und es scheinen bei der Entstehung des Entwickelungsbildes auf Jodsilber noch Momente mitzuspielen, an die eine rein chemische Erklärung vorläufig nicht heranreicht. In dieser Beziehung hat der leider so früh verstorbene Luggin<sup>8</sup>)

<sup>1)</sup> Lüppo-Cramer, Phot. Korresp. 1902, p. 635.

<sup>2)</sup> Eders Jahrbuch f. Phot. für 1898, p. 156-171.

einige Spekulationen im Zusammenhange mit seinen Untersuchungen über photoelektrische Bildbildung angestellt, aus denen einige Punkte hervorgehoben sein mögen. Der genannte Forscher kommt a. a. O., S. 150, zu dem Resultat, daß "die charakteristische Tatsache, daß Jodsilber viel kräftigerer Sensitatoren bedarf als Brom- und Chlorsilber, durch die Verschiedenheit im photoelektrischen Verhalten ihre Erklärung finde." Bemerkenswert ist auch der Passus S. 161: "Die außerordentlich hohe Lichtempfindlichkeit des Jodsilbers gegen physikalische Entwickelung, welche die des Chlor- und Bromsilbers weit übertrifft, ist kein Beweis gegen die chemische Natur des latenten Bildes. Bei der physikalischen Entwickelung kommt es auf Veränderung in den Adhäsionskräften des lichtempfindlichen Salzes an; nun spielen gerade bei diesen Krästen individuelle Verhältnisse die allergrößte Rolle, und es ist keineswegs eine ungeheuerliche Annahme, daß Jodsilber durch geringe Mengen Photojodur eine viel größere Änderung der Adhäsionskräfte erfahren solle als Brom- und Chlorsilber durch die entsprechenden Mengen ihrer Photosalze."

Eine wichtige Arbeit über das Jodsilber in der Form, wie es bei der Daguerreotypie zur Anwendung kommt, hat H. Scholl') in seiner umfassenden Abhandlung "Über die Veränderungen des Jodsilbers im Lichte und den Daguerreschen Prozeß" geliesert. Scholl weist auf die bereits von Schultz-Sellack konstatierte Trübung des Jodsilbers im Lichte hin und beweist durch eine Reihe von Kontrollversuchen, daß nicht der Austritt von Jod die Ursache der Trübung sein kann. Auch eine Sauerstoffaufnahme kann nach Scholl nicht vorliegen, sondern es kann nur eine physikalische Veränderung eingetreten sein. Der genannte Forscher deutet darauf hin, daß Jodsilber bekanntlich dimorph ist, daß es bei höherer Temperatur aus dem hexagonalen in das reguläre System übergehe, wobei eine Farbenveränderung in ein viel lebhafterer Gelb vor sich geht. Aus all seinen Versuchen schließt Scholl, daß die getrübte Schicht durch reines, mechanisch fein verteiltes AgJ gebildet wird, und daß der Sauerstoff dabei wahrscheinlich die Rolle einer katalytischen, die Entstehung eines Zwischenzustandes fördernden Substanz spiele. "Das belichtete Jodsilber ist nach Arrhenius dissoziiert, die Stabilität der Verbindung also erschüttert. Zu einem völligen Zerfall wird es aber erst kommen bei Gegenwart eines

<sup>1)</sup> Archiv f. wissenschaftl. Phot. I, p. 242.

Körpers, der mit Silber oder Jod eine Verbindung einzugehen vermag."

Was die weiteren Eigenschaften der Jodsilbergelatine anbelangt, so ist zunächst einiges über die spektrale Empfindlichkeit zu erwähnen. Meine Platten zeigen ein auffallend scharfes, schmales Maximum bei G, welches nach beiden Seiten steil abfällt; eine besonders hohe Empfindlichkeit für die brechbarsten Strahlen, die Victor Schumann<sup>1</sup>) fand, konnte ich bei meiner Emulsion nicht beobachten. Die optische Sensibilisierung mit Erythrosin gelang mir beim Jodsilber ebensowenig wie beim Quecksilberjodid<sup>2</sup>); wie ich gelegentlich meiner Untersuchungen über das Lippmannsche Farbenverfahren beobachtete, läßt sich nicht einmal das "kornlose" Jodsilber optisch sensibilisieren.

Die Farbe der Jodsilbergelatine ist weiß mit einem Stich ins Grünliche, sie ist viel weniger von Weiß unterschieden als die der meisten Bromsilberplatten des Handels, und nach dem Ruse, in dem das Jodsilber steht, gelb zu sein, würde man in den Platten niemals reines Jodsilber vermuten.

Die Jodsilberplatte läuft im Lichte nur äußerst wenig an; auch bei mehrstündiger Bestrahlung im Sonnenlichte ist nur eine ganz schwache Veränderung der Farbnuance zu konstatieren, und die Platten fixieren sich immer noch glasklar aus.

Eine auffallende Erscheinung beobachtete ich endlich noch bei einem Solarisierungsversuch mit Jodsilbergelatine. Unter einem Negativ ergaben die Platten in drei Sekunden bei diffusem Tageslicht ein ausexponiertes Bild. Eine sechs Stunden lang unter demselben Negativ belichtete Platte schien sich in Amidolpottasche, in welcher sie neben der drei Sekunden belichteten Platte entwickelt wurde, zuerst gar nicht zu reduzieren, während das kurz exponierte schon in allen Einzelheiten erschienen war. Nach einiger Zeit merkt man indes, daß auch auf der überbelichteten Platte ein Bild vorhanden ist; dasselbe sitzt nur in den tieferen Schichten, allerdings als normales Diapositiv, d. h. noch nicht solarisiert, während in der Aufsicht erst nach längerer Entwickelung etwas zu sehen ist. Beim Fixieren merkt man deutlich, daß in der obersten Schicht der lange belichteten Platte kein Bild vorhanden ist, indem nach



<sup>1)</sup> Eders Jahrbuch f. Phot. für 1897, p. 357.

<sup>2)</sup> Siehe Lüppo-Cramer, diese Zeitschr. in einer der nächsten Nummern. Zeitschr. f. wiss. Phot. 1.

kurzem Fixieren das Bild auch in der Aufsicht kräftiger wird, offenbar weil das unreduzierte Jodsilber der obersten Schicht weggenommen wird.

(Eingegangen am 13. Februar 1903.)

### Zur stereoskopischen Abbildung mikroskopischer Objekte.

Von W. Scheffer.

Um dieses wichtige — leider sehr vernachlässigte — Hilfsmittel der Forschung und des naturwissenschaftlichen Unterrichts mit Nutzen zu besprechen, ist es nötig, zuerst auf die Grundgesetze der Stereoskopie einzugehen.

Fig. 1 ist ein geometrisch konstruiertes Stereogramm; dasselbe ergibt, im Stereoskop betrachtet, die Vorstellung eines freischwebenden Ringes, durch den ein Stab durchgesteckt ist. Aus diesem





Fig. 1.

Stereogramm ergeben sich auf die einfachste Weise die Grundgesetze dieses Vorgangs:

- 1. Punkte stereoskopischer Vereinigung, die näher beisammen liegen als andere solche Punkte, scheinen im Vorstellungsbilde dem Beschauer näher zu liegen, und umgekehrt.
- 2. Alle Punkte stereoskopischer Vereinigung, die gleich weit voneinander entfernt sind, scheinen im Vorstellungsbilde in einer Ebene zu liegen.
- 1. ergibt sich ohne weiteres aus den Einzelbildern und dem Vorstellungsbilde des Stabes, 2. aus denselben des Ringes.

Ist die Entfernung zweier Vereinigungspunkte a, so müssen zwei andere Vereinigungspunkte eine von a verschiedene Entfernung haben, wenn sie im Vorstellungsbilde vor oder hinter den ersteren liegen sollen; sie müssen also die Entfernung a+d haben, wobei d sowohl das + (positive) wie das - (negative) Vorzeichen haben kann. Die Punkte, deren Entfernung a-d beträgt, werden in der

Vorstellung näher liegen als die, deren Entfernung a beträgt, und ähnlich für +d; ist d=0, so ist die Tiefenwahrnehmung ebenfalls =0. Es ist also die Tiefenwahrnehmung im Vorstellungsbilde abhängig von der Größe d.

In geometrisch konstruierten Stereogrammen kann d selbstverständlich willkürlich variiert werden, und durch das experimentelle Betrachten möglichst einfacher Stereogramme, bei denen alle Bedingungen die gleichen sind und nur d verschiedene Werte hat, können auf die einfachste Weise die Grenzwerte von d bestimmt werden; sowohl der maximale, wie der minimale.

Um möglichst genaue Werte zu bekommen, stellt man die Zeichnungen in starker Vergrößerung möglichst exakt her und verkleinert sie photographisch auf das nötige Maß der Stereogramme. Man kann auf diese Weise Feinheiten in das Stereogramm bringen, und auch komplizierte Figuren, die bei direkter Zeichnung in wahrer Größe unmöglich sind. Eine 8—10 fache Vergrößerung genügt für alle Fälle für die Originalzeichnung.

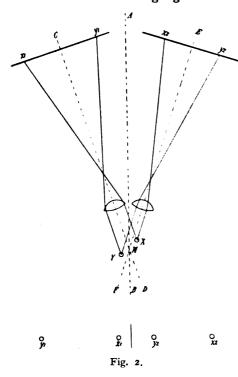
Die Einzelheiten dieser Untersuchungen werden in einer besonderen Arbeit veröffentlicht werden; es soll nur bemerkt werden, daß die Resultate ergaben, daß für einfachste Zeichnungen die Tiefenwahrnehmung erst bei höheren Werten von d beginnt, als bei komplizierten, weiter, daß die seitliche Entfernung der beiden verschiedenen Punkte in der Vorstellung einen Einfluß hat: je größer dieselbe, desto schwieriger ist die Tiefenwahrnehmung. Überbrückung dieser Entfernung durch dazwischenliegende Vorstellungen erleichtert die Tiefenwahrnehmung — es geben also komplizierte Stereogramme leichter körperliche Vorstellungen, als einfache. Ähnlich sind die Verhältnisse bei den maximalen Grenzwerten von d.

Werte, die in einfachen Zeichnungen (4 Kreise, Striche etc.) so hoch sind, daß sie stören, werden in komplizierten Stereogrammen noch ertragen — kurz gesagt — je einfacher ein Stereogramm, desto ungünstiger sind die Bedingungen für die Vorstellung — je detailreicher, desto besser.

Diese Betrachtungen sind wichtig für die Beleuchtung der Objekte, und die mangelhafte Wirkung mancher sonst ganz guter Mikrostereogramme ist auf die Nichtbeachtung dieser Tatsachen zurückzuführen. Speziell bei schwachen Vergrößerungen, bis etwa 30 fach lin., ist in sehr vielen Fällen das auffallende Licht als Beleuchtung dem durchfallenden bei weitem überlegen. Kleine Insekten, etwa ein Floh, geben in durchfallendem Licht viel weniger Details als in

auffallendem — es ist also auch von vornherein anzunehmen, daß mit letzterer Beleuchtung bessere und der Wahrheit näher kommende stereoskopische Vorstellungen erreicht werden — eine Tatsache, von der jeder Experimentator sich leicht überzeugen kann.

Wenn wir erst zu den gefärbten Objekten und stärkeren Vergrößerungen kommen, werden die Photographien immer ärmer an zarten Details und Übergängen zwischen den Einzelheiten des Bildes,



es werden also solche Stereogramme ohne weiteres unter relativ ungünstigen Bedingungen stehen; wer mit Aufmerksamkeit und Verständnis Mikrostereogramme von gefärbten Schnitten betrachtet, die bei 2-300 f. l. V. aufgenommen wurden, dem kommt so recht zum Bewußtsein, daß in einem solchen Bilde vieles fehlt und manches Gewebselement geradezu ohne Verbindung mit seiner Nachbarschaft erscheint. Im Gegensatz hierzu geben ungefärbte Gewebselemente oft überraschend schöne, lückenlose stereoskopische Vorstellungen.

Bei der Beleuchtung mit auffallendem Licht müssen alle größeren Spiegelungen etc.

vermieden werden, da sie detaillose Flächen bilden, die die Vorstellung sehr stören können. Es ist manchmal recht schwer, eine gute auffallende Beleuchtung herzustellen. Hier hat nur der mit Geschick und Überlegung arbeitende Experimentator Erfolg.

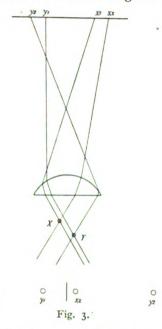
Fig. 2 und 3 geben den Strahlengang für die Aufnahmen der Stereogramme zweier Punkte, 2 beleuchtet mit auffallendem Licht, 3 mit durchfallendem. In Fig. 2 sollen die Punkte X und Y vergrößert und stereoskopisch richtig abgebildet werden. Es wird zu diesem Zweck die ganze Camera mit dem Objektiv um die Achse M einmal nach rechts und einmal nach links geneigt und in jeder dieser zwei Stellungen je eine photographische Aufnahme gemacht.

Es werden dann die Objektpunkte die Bildpunkte  $x_1$   $y_1$  und  $x_2$   $y_2$  ergeben. Da das Objektiv die Bilder umkehrt, müssen die Einzelbilder auch umgekehrt werden, was beim Kopierprozeß von selbst geschieht. Im endgültigen Stereogramm ist die Entfernung  $x_2$   $x_1$  kleiner als  $y^2y^1$ . Es wird also in der Vorstellung x dem Beschauer näher erscheinen als y.

Fig. 3 stellt denselben Vorgang der stereoskopisch richtigen vergrößerten Abbildung zweier Punkte bei durchfallendem Licht dar. Es ist dies der Weg, der in den meisten Fällen starker Vergröße-

rung eingeschlagen ist. Er unterscheidet sich prinzipiell nicht von dem Verfahren mit auffallendem Licht — nur die Technik ist eine andere. In Fig. 3 werden die Punkte X und Y einmal von rechts, das andere Mal von links mit parallelem Licht beleuchtet. Der Strahlengang und die endgültige Anordnung gehen ohne weiteres aus der Zeichnung hervor.

Es ist aber auch aus ihr ersichtlich, daß bei jeder der beiden Abbildungen nur ein Teil des Objektives
beteiligt sein kann; es ist unrichtig,
wie manche Autoren behaupten, daß
bei solchen Aufnahmen die ganze
Apertur ausgenützt würde; wäre das
der Fall, so wäre jede stereoskopische
Wirkung ausgeschlossen. Es ist also



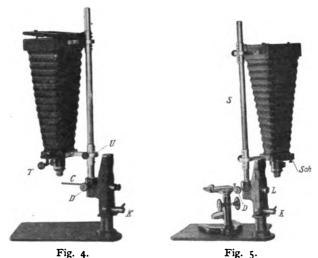
theoretisch gleichgültig, ob mit schiefer Beleuchtung möglichst enger Apertur gearbeitet wird, oder mit teilweise abgeblendetem Objektiv, wie das Fritsch schon vor langer Zeit vorgeschlagen hat.

Die im folgenden beschriebenen Vorrichtungen haben den Zweck, die Tecknik dieser Aufnahmen möglichst zu vereinfachen. Ihre Konstruktion war die Folge praktischer Bedürfnisse, und sie haben sich bei häufigem Gebrauch als durchaus zuverlässige und sehr einfache Apparate erwiesen.

Die Figg. 4, 5 und 6 stellen einen Apparat für Stereoaufnahmen bei schwachen Vergrößerungen dar. Die Camera ist konstruiert nach dem Prinzip der aufrechten mikrophotographischen Camera (Zeitschrift für wissenschaftl. Mikroskopie XVIII. 1901. p. 401

bis 412). Sie ist mit der Fußplatte verbunden vermittelst einer Säulenkonstruktion, die ein Gelenk hat. Dasselbe ermöglicht eine seitliche Neigung um die horizontal liegende Achse C. Diese wird genau markiert durch die Spitze einer Stahlnadel (Zentriernadel), welche durch das Loch L gesteckt werden kann und deren Spitze bis in die Mitte des Gesichtsfeldes ragt.

Fig. 4 zeigt die Vorbereitung des Apparates zur Aufnahme: Nachdem das betreffende Objektiv angeschraubt ist, steckt man die Zentriernadel ein und stellt ihre Spitze scharf ein durch Heben und Senken des Objektivs — im Groben durch Verschieben des Teiles  $\mathcal{U}$  an der Säule, im Feinen durch den Trieb  $\mathcal{T}$ .



Man hat sich nun die Achse, um die die Camera seitlich geneigt wird, gewissermaßen optisch festgelegt, da die Spitze der Zentriernadel dieser Achse mit großer Genauigkeit entspricht. Nun zieht man die Zentriernadel heraus und stellt den mit dem Präparat beschickten Objekttisch auf die Fußplatte. Der Bequemlichkeit halber kann die Camera nach Lösung der Schraube D zur Seite geschlagen werden (Fig. 5). Natürlich muß vorher die Zentriernadel herausgenommen werden, da sie eine Bohrung im untersten Teil der Säule S, dem Drehzapfen, passieren muß. Ebenso darf sie nie in dieser Stellung des Apparats eingeführt werden, da sonst ihre Spitze anstoßen würde. Nun dreht man den Apparat wieder in die erste Stellung, schraubt D wieder fest und bringt die Mitte des Objekts in die Mitte des Gesichtsfeldes, genau dahin, wo die Spitze der Zentrier-

nadel erschien. Die Scharfeinstellung geschieht nur durch Heben und Senken des Objekttisches mit dem an diesem angebrachten Trieb. Steht das Objekt scharf ein, so muß selbstverständlich die Neigungsachse durch die Objektsmitte verlaufen. (Der Bequemlichkeit halber ist auf den Einstellscheiben die Stelle, die der Mitte der Platte entspricht, mit einem Kreuz markiert; um die Spitze der Zentriernadel genau in diese Mitte zu bringen, ist das Objektivbrettchen seitlich verschiebbar und durch die Schraube S feststellbar. Die Zentriernadel ist ein wenig länger als eigentlich nötig, so daß ihre Spitze durch Zurückziehen oder Vorschieben der Nadel genau an die Stelle des Kreuzes gebracht werden kann.)

Es sind also die Bedingungen der theoretischen Konstruktion in Fig. 2 erfüllt. Da sich jetzt das Objekt in der Neigungsachse befindet, können Änderungen der Vergrößerung durch Heben und Senken von Objektiv und Einstellscheibe bewirkt werden — die Einstellung durch Heben oder Senken des Objekttisches ist nun nicht mehr zulässig, da das Objekt sich an dem richtigen Ort befindet.

Man neigt nun die Camera für die eine Aufnahme nach rechts, und für die andere nach links. Fixiert wird die Neigung durch die Schraube K.

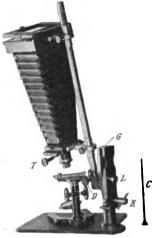


Fig. 6.

Die Säule S hat eine Millimeterteilung, so daß die Stellung des Stirn- und des Rahmenteiles genau abgelesen werden kann. Man kann so die empirisch festgestellten Vergrößerungen genau immer wieder ohne Zeitverlust herstellen Es ist empfehlenswert, sich für jedes Objektiv die wichtigsten Stellen zu notieren und als Vergrößerungsquotienten möglichst *runde* Zahlen zu wählen.

Die Exkursionen dieser Bewegung können bis auf <sup>1</sup>/<sub>4</sub> Grad genau an der Teilung bei G (Fig. 6) abgelesen werden. Eine Neigung von je 3° nach rechts und links von der o-Stellung gibt die naturwahren körperlichen Verhältnisse. Durch größere Neigung kann man übertriebene Tiefenvorstellungen hervorbringen, umgekehrt durch zu kleine Neigung. Es geben diese Möglichkeiten übertriebener und verminderter Tiefenvorstellung Stoff zu interessanten Versuchen.

Außerordentlich wichtig, ja von entscheidender Bedeutung für die Schönheit der Bilder ist die Beleuchtung. Wenn auch schlecht beleuchtete Objekte ganz gute körperlich wirkende Stereogramme ergeben, so lehrt doch der Vergleich von Aufnahmen bei guter und solchen bei schlechter Beleuchtung die hohe Wichtigkeit dieses Punktes. Aus den am Anfang dieser Abhandlung erläuterten Grundbedingungen geht hervor, daß ein Stereogramm möglichst detailreich sein soll; um dies zu erreichen, muß die Beleuchtung eine möglichst gleichmäßige, und soviel möglich, eine solche mit diffusem Licht sein, sie soll etwa einem mit weißen, hellen Wolken gleichmäßig bedeckten Himmel entsprechen. Einigermaßen ist dies zu erreichen mit dem sogenannten Lieberkühnschen Spiegel, der bekanntlich zuerst von Leeuwenhoek und Descartes angewandt wurde. Für besonders leicht spiegelnde Objekte eignet sich eine kleine Modifikation dieses Instruments, ein sogenannter Gipsreflektor, der sein diffuses Licht auf das Objekt wirft, also dem weißbewölkten Himmel am nahesten kommt. Abgesehen von schwierigeren Objekten als Insekten mit spiegelnder Leibesoberfläche, manchen Kristallen etc., läßt sich fast alles mit dem metallischen polierten Lieberkühn photographieren. Er ist an Lichtstärke dem Gipsreflektor etwa um das 5 fache überlegen. Es soll hier noch besonders hervorgehoben werden, daß zu jedem Objektiv ein besonderer Spiegel die besten Resultate gibt; derartige Instrumente stellt die Firma Fuess in hoher Vollendung her. Die Schatten sind für die Auffassung des Stereogrammes von ganz untergeordneter Bedeutung, es ist also vor allem wichtig, auf eine möglichst gleichmässige Beleuchtung des Präparats zu achten; ganz weiche, scheinbar ein Gewirr von Punkten darstellende Einzelbilder geben oft die schönsten, geradezu überraschend wirkenden Vorstellungen.

Obgleich der Lieberkühnsche Spiegel ein historisches Instrument ist, dürfte es vielleicht doch dem einen oder andern, der mit den hier beschriebenen Vorrichtungen arbeiten will, erwünscht sein, wenn die Wirkungsweise und Anwendung dieses Instruments hier kurz erläutert wird.

Fig. 7. TT ist ein Objektträger aus recht durchsichtigem, gut poliertem Glas; an diesen ist auf seiner *Unter*seite ein schwarzes rundes Plättchen H angekittet. Der Mitte dieser schwarzen Stelle entsprechend wird das Objekt auf die obere Seite des Objektträgers gelegt. Über das Objekt wird der Hohlspiegel RR gestellt und von unten wird mit dem Spiegel SS Licht in den Hohlspiegel

geschickt. Die Hohlspiegel sind für den betreffenden Zweck genau berechnet und konstruiert, so daß alles vom unteren (planen) Spiegel SS in den Lieberkühn fallende Licht auf die H entsprechende Stelle fällt; es erscheint also das Objekt hell auf tiefschwarzem Hintergrund. Von diesem heben sich die Objekte bei der Betrachtung im Stereoskop außerordentlich wirksam ab.

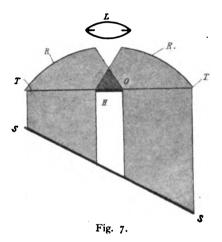
Unter Umständen kann auch ein weißer Hintergrund genommen werden, indeß ist der tießschwarze in den weitaus meisten Fällen vorzuziehen.

Es ist sehr wichtig, für jedes Objektiv die richtige Hintergrundsgröße zu haben, ebenso, wie den richtigen Lieberkühn. Alle drei

müssen in den Maßen richtig zueinander passen. Für die Gipsreflektoren wurde nach vielen Versuchen besagtes Material als das optisch Günstigste gewählt.

Das Beschneiden der Bilder wirdwesentlicherleichtert dadurch, daß die Neigung erfolgt in einer den langen Plattenkanten parallelen Ebene. Es ergeben also diese die Richtung der Horizontalen.

Der in Fig. 2 dargestellte Strahlengang ist selbstverständlich auch zu erreichen durch Neigen des Objektes um die Achse *M* bei



ruhig stehender Camera. Moitessier und Fritsch haben Wippen konstruiert, die eine derartige Neigung des Objektes ermöglichen. Speziell Fritsch hat ein sehr vollkommenes derartiges Instrument konstruiert. Diese Wippen eignen sich nur für durchfallendes Licht; bei nicht absolut diffuser Beleuchtung ändern sich die Helligkeitsverhältnisse des Objektes beim Neigen oft ganz wesentlich. Gerade für schwache Vergrößerungen ist aber, wie im Eingang dieser Arbeit gezeigt wurde, die Beleuchtung mit auffallendem Licht der mit durchfallendem vorzuziehen, und für diese ist es unbedingt nötig, daß das Objekt nicht bewegt wird.

Für durchfallendes Licht bei schwachen Vergrößerungen (also bei Objektiven mit kleinem Öffnungswinkel) ist die eben beschriebene Anordnung vorzuziehen, man sollte hierzu aber nur Objekte mit guter Durchsichtigkeit wählen, und bedenken, daß künstliche Auf-

hellung mit Xylol, Canadabalsam etc. die Bilder außerordentlich detailarm, also für stereoskopische Betrachtung weniger geeignet macht.

Will man mit Objektiven von größerem Öffnungswinkel, also stärkeren Vergrößerungen arbeiten, so wird die Verwendung des auffallenden Lichtes bald sehr schwierig, ja unmöglich, man ist also auf durchfallendes Licht und durchsichtige Objekte (Dünnschnitte etc.) beschränkt.

Man braucht zu einer solchen Aufnahme nichts weiter, als das gewöhnliche mikro-photographische Instrumentarium. Nach der Aufstellung etc. sieht man bei herausgenommenem Okular in den Tubus. Es erscheint dann je nach der Öffnung und Stellung der Beleuchtungsblende ein Teil des Objektivs mit Licht erfüllt. Nun verengert man die Beleuchtungsblende so, daß das mittlere Drittel des Objektivs erhellt ist und schraubt dann die Blende mit dem Trieb seitlich so, daß der Lichtkreis der Beleuchtung bis an den Rand der Objektivöffnung geht, unter steter Kontrolle durch Hineinschauen in den Tubus. In dieser Stelle macht man eine Aufnahme; dann bringt man durch Drehen die Irisblende auf die entgegengesetzte Seite, so daß nun der Lichtkreis die gegenüberliegende Randpartie der Objektivöffnung erhellt. Mit dieser Beleuchtung wird die zweite Aufnahme gemacht, Anordnung der definitiven Kopien sowie der Strahlengang gehen aus Fig. 3 hervor.

Es ist ohne weiteres klar, daß die Richtung der Horizontalen gegeben wird durch eine Gerade, welche die beiden Orte der Blendenmitte in den zwei Beleuchtungsstellungen verbindet. Man wird sich bemühen, diese der Plattenkante (Kante des Rahmens) parallel zu legen, da anders ein richtiges Beschneiden und Aufkleben fast unmöglich ist. Leider existiert bis jetzt keine Beleuchtungsvorrichtung, die die Exzentrizität und Kreisbewegung der Iris abzulesen ermöglicht, man ist also beim Gebrauch des Abbéschen Beleuchtungsapparats auf das Augenmaß angewiesen. Diese Methode ist im Lehrbuch der Mikrophotographie von Dr. R. Neuhauss beschrieben.

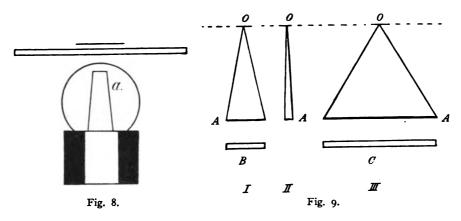
Ein einfaches Verfahren hat Verfasser in der Zeitschrift für wissenschaftliche Mikroskopie Bd. XVIII veröffentlicht. Es ermöglicht eine ziemlich genaue Bestimmung ider Richtung der Horizontalen und eine bequeme seitliche Verstellung der Beleuchtung.

Das Wesentliche des kleinen Beleuchtungsapparats ist ein kleines Lämpchen, das Fig. 8 in Naturgröße wiedergibt. Das Wesentliche des Lämpchens ist, daß der Kohlenfaden a der Wand möglichst nahe liegt. Das Lämpchen wird, wie Figur zeigt, ohne Kondensor unter dem Objektträger angebracht. (Für sehr wärmeempfindliche

Präparate ist eine kleine Kühlkammer vorgesehen.) Bekanntlich ist für das Zustandekommen des mikroskopischen Bildes der Strahlengang des beleuchtenden Lichtes von der höchsten Bedeutung. Fig. 9 zeigt diese Verhältnisse für unser Lämpchen

Es sind den Abbildungen Fig. 9, I, II, III folgende Maße zu Grunde gelegt und in zehnfacher Vergrößerung dargestellt.

Länge des Kohlenfadens I mm, Dicke (Breite) derselben 0,1 mm, Entfernung derselben vom Objekte O 2,5 mm. I zeigt den Strahlenkegel aller Strahlen für einen Objektpunkt, von der Breitseite gesehen; II denselben Kegel von der Schmalseite. B ist seine Basis (zugleich die Form des Kohlenfadens). Die einzige Voraussetzung hierfür ist, daß der Kohlenfaden an allen seinen Punkten leuchtend



sei, d. h. daß jeder derselben nach allen Richtungen des Raumes Licht aussendet, eine Voraussetzung, die selbstverständlich zutrifft. III zeigt den Beleuchtungskegel eines 2,5 mm langen, gleich dicken Kohlenfadens unter den gleichen Verhältnissen, man sieht, daß der Kegel, von der Breitseite gesehen, weit stumpfer, der Öffnungswinkel der beleuchtenden Strahlen ein größerer geworden ist, daß die Verhältnisse der Schmalseite sich aber nicht geändert haben. Sodann ist ohne weiteres klar, daß Heben und Senken des Kohlenfadens den Öffnungswinkel der beleuchtenden Strahlen vergrößern oder verkleinern wird.

Das Ideal der Beleuchtung wäre eine leuchtende Scheibe; dies ist nicht zu haben. Ein spiralig gewundener Kohlenfaden würde fast dieselben Dienste leisten; es war leider noch nicht möglich, solche Spiralen in den kleinen Lämpchen anzubringen.

Allen praktischen Bedürfnissen genügen übrigens Lämpchen

mit verschieden langen Kohlenfäden, deren Wahl von dem Objektiv und dem Objekt (Abbildung durch Diffraktion oder Absorption) abhängt.

Getragen wird das Lämpchen von einem Stativ, das in Fig. 10 abgebildet ist. An der mit einer Führungsnute versehenen Säule H ist der Arm, der das Lämpchen trägt, auf und nieder mit Schraube E festzustellen.

Die schwere Fußplatte ruht auf drei Punkten. Sie ist zugleich Träger eines Widerstandes, auf dem die Kontaktfeder K schleift. Vermittels dieser Einrichtung kann jede beliebige Helligkeit des Glühens erreicht werden. Es schadet dem Lämpchen gar nichts, wenn man für die kurze Zeit der Aufnahme den Kohlenfaden in blendend hellem, weißem Licht erstrahlen läßt.

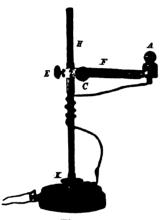


Fig. 10.

Der Arm besteht aus einer Feder F, die durch die Schraube C seitlich bewegt werden kann. Diese sehr empfindliche Seitwärtsbewegung ist für die Herstellung schiefer Beleuchtung von großem Vorteil und ein vorzügliches Mittel, Mikrostereogramme aufzunehmen. Man stellt den Arm senkrecht zur Kante des Rahmens, bringt den Kohlenfaden auf die eine Seite der Objektivöffnung, indem man in den Tubus hineinsieht; nach der ersten Aufnahme schraubt man das Lämpchen mit C auf die andere Seite und macht die zweite Aufnahme. Stand

die Feder senkrecht zur Rahmenkante, so verlief die Bewegung des Kohlenfadens parallel zu dieser, und die entsprechende Plattenkante ergibt die Richtung der Horizontalen.

Mit der Bestimmung der Horizontalrichtung ist die wichtigste Vorbedingung für richtiges Beschneiden und Aufkleben der Bilder gegeben.

Die beiden hier beschriebenen Verfahren haben die Probe praktischer Verwertbarkeit bestanden. Speziell das Verfahren für schwache Vergrößerungen gibt überraschend gute und durchaus naturwahre Resultate.

Die hier beschriebenen Apparate werden von der Firma R. Fuess in Steglitz bei Berlin hergestellt.

Die Camera mit Neigungsbewegung kann zugleich mit Vorteil als aufrechte mikrophotographische Camera verwandt werden.

Die drei Stereogramme auf Tafel I sind Probeaufnahmen mit

dem in den Figg. 4, 5, 6 erläuterten Apparat. Die Bilder müssen ausgeschnitten und im Stereoskop betrachtet werden; sie sind selbstverständlich bereits seitenrichtig angeordnet. Die Einfachheit des Verfahrens dürfte schon daraus hervorgehen, daß diese die ersten Versuchsaufnahmen mit dem neukonstruierten Apparat sind.

Es ist bekanntlich nicht schwer, Stereogramme gut zu reproduzieren; die Bisson-Gesellschaft hat, wie aus den Probebildern ersichtlich, diese Aufgabe mit ihrem neuen Lichtdruckverfahren auf das Beste gelöst.

(Eingegangen am 4. März 1903.)

## Referate.

#### Emission und Absorption des Lichts. Spektralanalyse.

C. Runge und J. Precht. Die Stellung des Radiums im periodischen System nach seinem Spektrum. (Physik. Zeitschr. 4. No. 10. S. 285—287. 1903.)

Zur Beobachtung des Funkenspektrums des Radiums bedienten sich Verfasser einer kleinen Probe von Radiumbromid, das ihnen von Giesel überlassen worden war. Das Spektrum ist analog zusammengesetzt wie das des Baryums und der andern verwandten Elemente Magnesium, Calcium, Strontium. Bei diesen Spektren heben sich je drei Linienpaare hervor, die als Linienpaar der Hauptserie, als Linienpaar der ersten und als solches der zweiten Nebenserie bezeichnet werden. Von besonderem Interesse sind die Abstände der Linien eines Paares; diese Abstände, in der Skala der Schwingungszahlen gemessen, sind bei ein und demselben Element für alle drei Serien gleich groß. Berechnet durch die Differenz der Werte 108 ergibt sich der Abstand beim Magnesium zu 91,7, beim Calcium zu 223, beim Strontium zu 801, beim Baryum zu 1691. Abstände in den drei Serien für das Radium finden sich zu 4858,3, 4858,5 und 4858,6, also in der Tat gleich groß. - Verf. erweitern das früher schon bei den Alkalimetallen aufgefundene Gesetz und sprechen es folgendermaßen aus: "In jeder Gruppe chemisch verwandter Elemente ist das Atomgewicht einer Potenz des Abstandes der beiden Linien der Linienpaare proportional". Mit Hilfe dieses Gesetzes und des ermittelten Abstandes berechnen sie das Atomgewicht des Radiums zu 257, 8. Dieser Wert ist größer als der von Frau Curie auf chemischem Wege erschlossene. Die von ihr gefundene Zahl 225 findet zwar im periodischen System in der Lücke zwischen Wismut und Thor eine richtige Unterkunft. Stützt man sich indessen auf eine Ansicht Rutherfords, so sollte das am stärksten Elektronen ausstrahlende Element auch das größte Atomgewicht haben. H. Kauffmann.

R. W. Wood. On screens Transparent only to Ultra-Violet Light and their Use in Spectrum Photography. (Phil. Mag. (6) 5. pag. 257—263. 1903.)

Im Nitroso-dimethyl-anilin hat Wood einen Farbstoff gefunden, der einen von  $\lambda=500~\mu\mu$  bis ungefähr  $\lambda=390~\mu\mu$  sich erstreckenden Absorptionsstreifen besitzt. Er läßt also vom sichtbaren Spektrum nur das Rot, Gelb und Grün durch, absorbiert den photographisch wirksamsten Teil und ist ferner durchlässig für das gesamte Ultraviolett bis mindestens  $\lambda=200~\mu\mu$ .

Kombiniert man einen mit dem Farbstoff getränkten Gelatinefilm mit einem dicken Kobalt- und einem "Signalgrün"-Glas aus Ives' Chromoskop, so ist dies System für das sichtbare Spektrum völlig undurchlässig, aber durchsichtig für die Partie von  $\lambda=380~\mu\mu$  bis  $\lambda=340~\mu\mu$ . Im Fokus einer Linse bleibt ein Stück Papier im Dunkeln unsichtbar, wenn man die Lichtstrahlen vorher durch dies System gehen läßt, aber ein Stück Urannitrat leuchtet auf.

Es ist klar, daß die Substanz gut zu brauchen ist, wenn man bei Gitteraufnahmen die photographisch besonders wirksamen Strahlen dort abblenden will, wo sie das Ultraviolett der Spektren anderer Ordnungen überdecken. Zu diesem Zweck wird eine Glycerinlösung des Farbstoffes in einem Absorptionsgefäß mit parallelen Quarzwänden vor den Spalt gestellt. Da der Farbstoff schnell ausbleicht und in dem Glycerin sich Blasen bilden, muß dies Absorptionsgefäß so eingerichtet sein, daß die Lösung sich beständig durch Zu- und Abfluß erneuert.

Photographien von Landschaften, nur mit ultraviolettem, von dem obigen System durchgelassenem Lichte angefertigt, bieten mancherlei Interessantes. Wir verweisen für alles weitere auf die Originalabhandlung.

A. Pflüger.

Knut Angström. Das mechanische Äquivalent der Lichteinheit. (Phys. Zeitschr. 3. pag. 257—259. 1902.)

Verf. bestimmt mittels des von ihm konstruierten Kompensationspyrheliometers zunächst die *Energie* der Gesamtstrahlung einer Hefnerlampe in Gramm-Kalorien. Er findet:

Wert der Gesamtstrahlung bei 1 m Abstand = 0,0000215  $\frac{g}{sec.}$ .

Der Lichtessekt der Gesamtstrahlung wird folgendermaßen ermittelt. Die Strahlung einer Lampe wird durch ein Spektroskop zerlegt und die nicht sichtbaren Teile des Spektrums durch Schirme abgeblendet. Alsdann werden die Strahlen des sichtbaren Spektrums durch eine Zylinderlinse zu einem weißen Bilde vereinigt. Von einer zweiten Lampe wird dagegen die Gesamtstrahlung zu einem ebensolchen Bilde vereinigt; beide Bilder werden im Photometer betrachtet und auf gleiche Helligkeit gebracht, indem die zweite Lampe geeignet aufgestellt wird. Man hat also zwei Strahlungen von physiologisch ganz gleicher Stärke und Zusammensetzung; die erste enthält aber nur die Strahlen des sichtbaren Spektrums, die andere die Gesamtstrahlung.

Endlich wird die Energie beider Strahlungen mit dem Bolometer

gemessen und verglichen. So ergibt sich für den Lichteffekt der Hefnerlampe.

$$0.90^{0}/_{0} (\pm 0.04^{0}/_{0}).$$

Aus diesen Bestimmungen berechnet sich die Energie, die unserer Lichteinheit (= Energie der Lichtstrahlung auf I qcm in I cm Entfernung) und Beleuchtungseinheit (= Energie der Lichtstrahlung auf I qcm in I m Entfernung) entspricht. Wir finden:

I Lichteinheit = 
$$8,1 \cdot 10^4 \frac{\text{erg}}{\text{sec}}$$
,

I Meterkerze = 
$$8.1 \frac{\text{erg}}{\text{sec}}$$
.

Der Lichteffekt einer Acetylenflamme bestimmt sich auf dieselbe Weise zu  $5.5^{0}/_{0}$ . A. Pflüger.

### Radioaktivität, Elektronen.

F. Giesel. Über den Emanationskörper aus Pechblende und über Radium. (Ber. der deutschen chem. Gesellschaft, 36. S. 342-347. 1903).

Rutherford gelang es, aus den Salzen des verhältnismäßig nur gering aktiven Thors eine Substanz abzuscheiden, die anfänglich aktiver als Thor war, schließlich aber auf die Aktivität des Thors herabsank. Er nannte sie »Th X« und war der Überzeugung, daß das Thor selbst der primär aktive Stoff sei und daß »Th X« kontinuierlich aus diesem entstehe. Verf. hat aus Pechblende einen Stoff gewonnen (Ber. d. deutsch. chem. Ges. 35. 3610. 1902), der erstens die Wirkungsweise des Thors sehr stark aufwies und zweitens, im Gegensatz zu »Th X« an linearer Strahlung und Emanation seit ungefähr 1/2 Jahr nichts eingebüßt hat. Verfasser schließt sich nicht der Anschauung Rutherfords an und vermutet, daß der emanierende Stoff zur Gruppe der Cererden gehört oder doch deren Reaktionen folgt. Die Emanation hängt ab von der chemischen Verbindung, in welcher der Stoff vorliegt; dadurch erklärt sich das Ausbleiben der Emanation früher untersuchter Präparate. — Man scheidet den Stoff nach Art der Edelerden ab; alle Produkte emanieren, nur die mit Oxalsäure oder mit Schweselwasserstoff hergestellten nicht. Das Oxalat ist frei von Thor und Didym und enthält nur Spuren von Cer; merkwürdigerweise nimmt es nach dem Behandeln mit oxalsaurem Ammonium sehr starke Emanation an. Das Chlorid ist selbst phosphoreszierend und emaniert, das Sulfat dagegen nicht. liche Verunreinigung ist Lanthan nachweisbar. Der Gehalt an einem neuen radioaktiven Element beträgt schätzungsweise o,1 0/0. Die lineare Becquerel-Strahlung dieser Präparate kann teilweise durch den Magneten abgelenkt werden. Sie wirken induzierend auf benachbarte Körper, die Induktion wird jedoch nur durch die Emanation und nicht durch die Strahlung hervorgerufen. Im elektrischen Felde wandelt sich die Emanation in eine Strahlung von der positiven zur negativen Elektrode um, woraus hervorgeht, daß sie selbst positiv geladen sein muß. neuen Strahlen nennt Verfasser »E-Strahlen.« — Die Untersuchung des

aus Radiumbromidlösungen entweichenden Gases durch Runge und durch Bodländer ergab im wesentlichen Wasserstoff. Bodländer fand 78 % Wasserstoff und 17 % Sauerstoff, sowie Braunfärbung der Lösung durch Brom. Unter dem Einfluß des Radiums findet also eine Art Elektrolyse statt, indem die negativen resp. positiven Elektronen die Wasserstoff- resp. Hydroxyl- und Bromionen entladen. 5 cg Radiumbromid gaben täglich eine Energie von 1,8 Watt-Sekunden = 0,43 Cal. = 18000 gcm! H. Kauffmann.

#### Photochemie.

Emanuel Goldberg. Beitrag zur Kinetik photochemischer Reaktionen. Die Oxydation von Chinin durch Chromsäure. (Zeitschr. f. phys. Chem. 41. 1—10. 1902.)

Verf. hat auf Veranlassung von Luther eine Reaktion untersuchen wollen, die in homogenem verdünnten System unter der Wirkung des Lichts sich allmählich vollzieht, da solche bisher kaum je eingehend untersucht waren. Die Oxydation von Chinin durch Chromsäure erwies sich als geeignetes Beispiel.

Die Belichtung geschah in dünnwandigen, möglichst gleichgeformten Reagensgläsern, der Fortschritt der Reaktion wurde durch Titration der unverbrauchten Chromsäure mit Thiosulfat verfolgt. Chinin war stets in großem Überschuß, so daß seine Konzentration sich praktisch nicht änderte; auch die Konzentration der Chromsäure ließ man nie um mehr als <sup>1</sup>/<sub>4</sub> ihres Anfangswertes abnehmen.

Um von der wechselnden Intensität des Tageslichts unabhängig zu sein, wurden alle Versuche, die zu vergleichen waren, gleichzeitig nebeneinander angestellt.

1. Geprüft wurde zunächst der Einfluß der Wellenlänge des Lichts. Die Versuchsröhren wurden von weiteren konaxialen Röhren umgeben und der Zwischenraum mit Lichtfiltern gefüllt.

	Reaktionsgemenge	Lichtfilter	$\Delta C^1$
1	Vol. 0,05 norm. CrO <sub>8</sub>	Wasser	12,1
1	Vol. 1/2 0/0 Chininsulfat	0,05 norm, CrO <sub>3</sub>	1,3
1	Vol. <sup>1</sup> / <sub>15</sub> norm. H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1/2 0/0 Chininsulfatlösung	8,9
		CuSO <sub>4</sub> , gesättigt	9,6
		$CuSO_4 + NH_3$	9,3.

Blaue und benachbarte ultraviolette Linien wirken, kürzere ultraviolette (durch Chininsulfat absorbiert) wirken wenig, endlich wirken nur diejenigen Strahlen, die absorbiert werden (Vogel).

2. Die Gültigkeit des Bunsen-Roscoeschen Gesetzes wurde untersucht mit Hilfe von Seidenpapierschichten. n Schichten lassen  $m^n$  der ursprünglichen Lichtintensität durch, wenn durch eine Schicht dieselbe von I auf m geschwächt wird.

I)  $\Delta C = Abnahme$  des Chromsäuretiters, also ein direktes Maß der umgesetzten Menge.

Reaktionsgemenge	n	<b>A</b> C	$\frac{\Delta C_n}{\Delta C_o}$ gef.	$m = \sqrt[n]{\frac{\Delta C_n}{\Delta C_o}}$	$\frac{\Delta C_n}{\Delta C_o}$ ber.
1 Vol. 0.05 norm. CrO <sub>8</sub>	0	10,7	1,00		1,00
1 Vol. 1/2 0/0 Ch.SO4	1	7,3	0,68	0,68	0,69
1 Vol. 1 norm. H.SO.	2	4,9	0.46	0,68	0,48
.,	3	3,6	0,34	0,70	0,33
				Mittel 0,693.	

Zum gleichen Resultat führten Versuche, bei welchen die Lichtintensität durch gleich dicke Schichten von Lösungen variabler Konzentration geändert wurde.

zentration geandert wurde.			$\boldsymbol{c}$		
Reaktionsgemenge	Lichtfilter	1 C	$\frac{\Delta C_n}{\Delta C_o}$ gef.	$m = \sqrt[]{\frac{\Delta C_n}{\Delta C_o}}$	$\frac{\Delta C_n}{\Delta C_o}$ ber.
Wie oben	Wasser	11,6	1,00		1,00
	0,0025 n. CrO <sub>3</sub>	8,5	0,73	0,73	0,74
	0,005 n. CrO <sub>8</sub>	6,0	0.52	0,72	0,54
	0,01 n. CrO <sub>8</sub>	3,9	0,34	0,76	0,30
				Mittel 0.74.	

Also die Wirkung ist der Intensität des Lichtes proportional.

3. Die Berechnung der Reaktionsordnung nach van't Hoffs Formel führte zunächst zum Werte 1.

Da aber mit Zunahme der Konzentration der reagierenden Stoffe gleichzeitig die mittlere Lichtintensität im System abnimmt, so ist diese Art der Rechnung hier unstatthaft. Eine Formel von Gros¹) berücksichtigt diese Verhältnisse und führt in den zwei Grenzfällen für völlig undurchsichtige Stoffe (a) und für völlig durchsichtige Stoffe (b) zu den Resultaten  $(C_2 = 2 C_1)$ :

a: 
$$\frac{\Delta C_2}{\Delta C_1} = 2^{n-1}$$
, b:  $\frac{\Delta C_2}{\Delta C_1} = 2 \times 2^{n-1}$ ,

wenn n die "Ordnung" ist, mit welcher der fragliche Stoff in die Reaktionsgleichung eingeht. Praktisch ergab sich für geänderte Konzentration der Chromsäure (nahezu Fall a, undurchsichtig) für  $\frac{d \ell_2}{d \ell_1}$  nahe 1, für geänderte Konzentration des Chininsulfats (nahezu Fall b, ganz durchsichtig) ein Wert von nahe 2:

Konz. der CrO <sub>3</sub>	des Chininsulfats	<b>1</b> C	∆ C. ∆ C.
$0.0625 \\ 0.125$	$\frac{1}{1/2} \frac{0}{9} \frac{0}{9}$	7,0 8,8	1,26
0,0625 0,0625	1/4 0 1/4 0 1/2 0/0	4.2 7,0	1,7

<sup>1)</sup> Zeitschr, f. phys. Chem. 37. 157. 1901. (Wir werden über diese Arbeit in Bälde ein Referat des Autors bringen können.)

Zeitschr. f. wiss. Phot. 1.

3

woraus sich für n sowohl für Chromsäure als für Chininsulfat der Wert n ergibt.

In Summa ergibt sich daher für die Reaktionsgeschwindigkeit

$$\frac{dx}{dt} = k.J. C_{Chininsulfat}. C_{Chromsäure},$$

wo die Lichtstärke / noch eine Funktion der Konzentration darstellt.

4. Eine Prüfung der Wirkung verschiedener Zusätze (Salze, Säuren) ergab, wenn auch nicht ausnahmslos, einen Parallelismus zwischen Zunahme der Fluoreszenz und Zunahme der Reaktionsgeschwindigkeit, doch mag ein Hinweis auf diese mehr qualitativen Beobachtungen genügen.

5. Der Einfluß der Temperatur.

Die Wirkung des Lichts wird im allgemeinen mit der der Temperatur in Parallele gesetzt, insofern beide beschleunigend auf langsam verlaufende Reaktionen einwirken (Lemoine, Berthelot). Doch braucht ihre Wirkung keineswegs die gleiche zu sein, z. B. fand Bodenstein für die Zersetzung des Jodwasserstoffs

in der Wärme 2 HJ =  $H_2 + J_2$  (Reaktion der zweiten Ordnung "bimolekular"), im Licht HJ = H + J (erster Ordnung "monomolekular").

Im vorliegenden Falle ergab sich zwar auch für die Reaktion im Dunkeln in der Wärme (98") die gleiche Ordnung (die zweite) wie im Licht, aber die Oxydationsprodukte waren verschieden in beiden Fällen, so daß der Verf. es für wahrscheinlich hält, daß eine solche spezifische Wirkung des Lichts allgemeinen Charakters sei.

Dafür spricht auch der Umstand, daß alle Lichtreaktionen — im schärfsten Gegensatz zu allen bisher untersuchten lichtlosen, chemischen Vorgängen — einen sehr kleinen Temperaturkoöffizienten der Geschwindig-

keit besitzen (Lichtlose 
$$\frac{k_{t+10^{\circ}}}{k_{t}} = 2 - 3$$
).

· Chininsulfat + Chromsäure  $\frac{k_{t+10^{\circ}}}{k_t}$  1,06. (Verfasser.)

Oxalsäure + Eisenchlorid  $\frac{k_{t+10^o}}{k_t}$  1,01. (Lemoine, Ann. Chim. Phys. [6.] 7. 433. 1895.)

Styrol  $\rightarrow$  Metastyrol  $\frac{k_{t+1}\nu_{t}}{k_{t}}$  1,36. (Lemoine, Compt. rend. 129. 719. 1899.)

Oxalsäure + Quecksilberchlorid 1)  $\frac{k_{t+10}}{k_t}$  1,12. (Eder, Handbuch I. 2.381.)

— Die etwas ausführliche Form des Referats mag durch den Wert der vorliegenden Arbeit für die wissenschaftliche Photochemie entschuldigt werden, für welche dieselbe zweifellos eine der ersten systematischen Anwendungen der chemischen Kinetik, jedenfalls auf völlig homogene lichtempfindliche Systeme darstellt.

Bodenstein.



<sup>1)</sup> Referent kann hinzufügen, daß nach unveröffentlichten und auch ziemlich unvollendeten Versuchen auch der Zerfall des Jodwasserstoffs im Licht sehr wenig durch Temperaturerhöhung beschleunigt wird.

#### Theorie photographischer Prozesse.

J. M. Eder. Experimentaluntersuchungen über Solarisationsphänomene. Entwicklung solarisierter Schichten zu normalen Negativen. — Unterschied des Solarisationsbildes
auf Jodsilber und auf Bromsilber. (Phot. Corr. 1902. 645
—650; 703.)

Die zu den Versuchen des Verf. benutzten solarisierten Platten wurden durch 10-60 Minuten langes Belichten mit Auerlicht aus 40 bis 50 cm Entfernung unter einem Chapman Jonesschen Skalenphotometer erhalten. Es zeigte sich der erste Anfang des latenten normalen Lichtbildes (Schwellenwert) bei o.i. kräftiger Mittelton bei 1-2. kräftige Schwärzung bei 8-10 H.M.S.; der Beginn der direkten photographischen Schwärzung lag (je nach der Plattensorte) bei 3000-10000, der Beginn der Solarisation bei 27000-40000, deutliche Bildumkehrung (Diapositiv) bei 300000 H.M.S. und darüber. Durch verzögerte Entwicklung kann man die Grenze der Solarisation stark herabdrücken. Ebenso, wie man durch Brom (Lüppo-Cramer) und durch Ammoniumpersulfat (Schaum und Braun) die Solarisation aufheben kann, läßt sich die solarisierend belichtete Platte, wie Verf. gefunden hat, nach 15 Minuten langem Baden in Chromsäurelösung — 1 g Kaliumbichromat, 3 g Schwefelsäure, 100 ccm Wasser — normal entwickeln. Noch energischer wirkt eine Lösung von 2 g Kaliumbichromat, 6 ccm konz. Salpetersäure, 100 ccm Wasser bei 15-45 Minuten langer Einwirkung. Ob der Reaktionsmechanismus mit demjenigen der Solarisationsaufhebung durch teilweises Fixieren (Englisch) identisch ist, läßt sich noch nicht entscheiden. - Während bei nassem Bromsilberkollodium das Solarisationsbild ganz analog wie bei Bromsilbergelatine verändert wird, läßt sich bei nassem Jodsilberkollodium das positive Solarisationsbild nicht in das normale negative Bild umwandeln, vielmehr wird es - gerade wie das normale latente Bild — langsam gradatim zerstört. K. Schaum.

E. Valenta. Über Pyrogallolentwickler mit ätzenden Alkalien. (Phot. Corr. 1902, 703-706.)

Die gebräuchlichen Pyrogallolentwickler rusen bekanntlich das Bild kräftig, aber weit langsamer hervor, als die Rapidentwickler (z. B. Metol); den Vorzügen des Pyrogallols (gute Gradation, leichte Korrektur von Überexpositionen durch Bromkaliumzusatz) stehen einige unangenehme Eigenschaften gegenüber, vor allen Dingen die durch schnelle Oxydation an der Lust bedingte geringe Haltbarkeit; wenig beständig sind die ammoniakalischen, besser die mit Natrium- oder Kaliumkarbonat versetzten Pyrogallolentwickler. Am schnellsten zerstört werden die Lösungen, welche einen Überschuß von Alkalihydroxyden enthalten; als Entwickler sind dieselben nicht brauchbar, da sie die Platte verschleiern. Verfasser untersuchte das Verhalten von (natriumsulfithaltigen) Pyrogallolösungen, welche auf 1 Mol Pyrogallol 1, 2 oder 3 Mol Alkalihydroxyd enthalten. Es ergab sich, daß Entwickler mit 1 Mol Natrium- resp. Kalium-

Digitized by Google

hydroxyd weit rapider wirken, als die gewöhnlichen natriumkarbonathaltigen Lösungen; Lithiumhydroxyd gibt in gleicher molekularer Menge einen schwächeren Entwickler als Natrium- und Kaliumhydroxyd. Während beim Natriumkarbonatentwickler das neunte Feld eines im großen Scheinerschen Sensitometer aus  $\frac{1}{3}$  m Entfernung belichteten Streifens nach 25 Sekunden erschien, wurde es bei Natriumhydroxyd nach 7, bei Kaliumhydroxyd nach 6 Sekunden sichtbar. Setzt man die Rapidität des Natriumkarbonatentwicklers = 1, so ist die für Lithiumhydroxyd = 1, für Natriumhydroxyd = 3,3, für Kaliumhydroxyd = 3,6. Die Gradation der bei Gegenwart der beiden letzten Basen hervorgerufenen Platten ist gut, die Beständigkeit der Lösungen leidlich; Färbung der Bildschicht tritt nicht ein. Verf. empfiehlt folgende Vorratslösungen:

- A. Pyrogallol 25 g, Natriumsulfit 160 g mit Wasser zu 1 l verdünnt.
- B. Kaliumhydroxyd 11,5 g (resp. Natriumhydroxyd 8 g) in 1 l Wasser gelöst.

Zum Gebrauch 1 Teil A, 1 Teil B, 1 Teil Wasser.

Lösungen mit 2 Mol Natrium- resp. Kaliumhydroxyd arbeiten sehr rapid, schleiern jedoch; Lösungen mit 2 Mol Lithiumhydroxyd sind brauchbar. Bei einem Gehalt von 3 Mol der Hydroxyde tritt völlige Verschleierung ein.

Es sei dem Ref. gestattet, den mitgeteilten Resultaten einige physikochemische Bemerkungen hinzuzufügen. Die Alkalisalze der schwachen Säure Pyrogallol sind in wässeriger Lösung hydrolytisch gespalten. (Es ist daher zweckmäßiger, die molekulare Konzentration von Pyrogallol und Hydroxyd anzugeben, als von Mono-, Di- etc.-Phenolaten zu sprechen.) Die reduzierende Kraft des Entwicklers wird bedingt durch sein Reduktionspotential und durch die Geschwindigkeit der Reaktion zwischen den reduzierenden Anionen und den Silberionen (resp. dem festen Bromsilber, cfr. Luther u. Friedländer, Phot. Corr. 1902. 252); sie wird also abhängen von der Konzentration der Hydroxylionen und der Anionen des Pyrogallols. Nun gelten für das Gleichgewicht in einer Lösung von Pyrogallol in Alkalihydroxyd folgende Gleichungen (indem wir das Pyrogallol zunächst nur als einbasische Säure behandeln):

(1) 
$$C_6H_3(OH)_2O' \times H' = K_1 \cdot C_6H_3(OH)_2$$

(2) 
$$Me' \times OH' = K_2 \cdot MeOH$$
,

(3) 
$$H' \times OH' = K_3.$$

Aus (1) und (3) folgt:

$$\frac{C_{\text{g}}H_{\text{g}}(OH)_{\text{g}} \times OH'}{C_{\text{g}}H_{\text{g}}(OH)_{\text{g}}O'} = \frac{K_{\text{g}}}{K_{\text{1}}} = \text{Konst.}$$

Je größer also die Konzentration der Hydroxylionen in einer bestimmten Pyrogallollösung wird, desto größer wird die Konzentration der Pyrogallolionen; Reduktionspotential und Geschwindigkeit des Umsatzes steigen dementsprechend. In gleichen molekularen Konzentrationen wirkt am wenigsten die schwächste der betreffenden Basen, das Lithiumhydroxyd, weil sie eben am wenigsten elektrolytisch gespalten ist, daher

die geringste Konzentration an Hydroxylionen gibt; dann folgt Natriumhydroxyd und dann die stärkste Base Kaliumhydroxyd. Wird die Konzentration der Hydroxylionen sehr groß, so steigt das Reduktionsvermögen auf einen zu hohen Wert und es wird auch an nicht belichtetem Bromsilber Silber abgeschieden, d. h. die Platte schleiert.

Das Verhalten ammoniakalischer und karbonathaltiger Lösungen läßt sich ebenfalls aus der Betrachtung der Gleichung (4) ableiten, da ja wässerige Lösungen von Ammoniak sowie von Alkalikarbonat wegen der Bildung von Ammoniumhydroxyd resp. wegen der Hydrolyse des Carbonats Hydroxylionen enthalten. Die Gleichung (4) zeigt übrigens auch, daß ein weiterer Zusatz von Pyrogallol zu einer molekularen Lösung dieses Stoffes in Alkali nicht etwa, wie man leicht schließen könnte, das Entwicklungsvermögen erhöhen muß; denn der hinzugebrachte Überschuß des elektrolytisch nur sehr wenig gespaltenen Pyrogallols vermindert die Konzentration der Hydroxylionen und kann durch die damit verbundene Herabsetzung des Reduktionspotentials trotz der Vermehrung der Pyrogallolionen die Kraft des Entwicklers vermindern. K. Schaum.

A. Miethe. Über die sensibilisierende Wirkung der sogenannten Isocyanine. (Die Chem. Ind. 26. 54-55; Chem. Centralbl. 1903. I. 553-554.)

Die Unlöslichkeit des Cyanins (Jodamylchinolinlepidin) in Wasser und die Neigung der mit diesem Farbstoff sensibilisierten Platten zu Flecken- und Schleierbildung machen die praktische Anwendung dieses im orangeroten Spektralgebiet am besten sensibilisierenden Körpers fast unmöglich. Verf. hat deshalb eine Reihe von Homologen des Cyanins auf ihr Sensibilisierungsvermögen hin untersucht und dabei gefunden, daß alle diese Farbstoffe in Wasser (und in Alkohol) löslich sind und ganz hervorragende optische Sensibilisatoren darstellen. Besonders bemerkenswert ist die Wirkung von Methyl- und Äthylisocyanin, indem diese Körper sich vorzüglich zur Herstellung von panchromatischen Platten eignen, d. h. von Platten, welche im ganzen Spektralgebiet annähernd die gleiche Empfindlichkeit zeigen; die Sensibilisierung reicht im Rot bis  $\lambda=670~\mu\mu$ .

#### Physiologische Optik.

E. Aschkinass und W. Caspari. Über den Einfluß dissoziierender Strahlen auf organisierte Substanzen, insbesondere über die bakterienschädigende Wirkung der Becquerel-Strahlen (aus dem tierphysiol. Institut der kgl. landwirtsch. Hochschule zu Berlin). Pflügers Archiv f. d. ges. Psysiologie, 86. Band 11/12, Bonn 1901.

Die Untersucher experimentierten anfangs an überlebender Froschmuskelsubstanz und fanden bei mehrstündiger Bestrahlung mit Röntgensowie mit Becquerelstrahlen Herabsetzung des Sauerstoffverbrauchs der Muskelsubstanz. Diese Herabsetzung war indessen gering und nicht ganz eindeutig, und die Untersucher wählten daher den schon mehrfach zu derartigen Zwecken benutzten Micrococcus prodigiosus. Während

nun die intensive baktericide Wirkung der kurzwelligen Strahlen des Spektrums bekannt ist, erhielten die Verf. in zahlreichen analogen Versuchen mit Röntgenstrahlen ein vollkommen negatives Resultat. Prüfung der Becquerelstrahlen stand ihnen ein sehr stark radioaktives Präparat zur Verfügung: I g Baryum-Radiumbromidkristalle. den zwei Gruppen von Strahlungen, welche ein solches Präparat aussendet, zeigte die eine Gruppe (durch beliebige Medien nur schwach absorbierbare, also stark durchdringende Strahlen) keinerlei schädigende Wirkung auf die Entwicklung der Plattenkulturen. Wurden die Kulturen dagegen der zweiten Gruppe, den ungemein leicht absorbierbaren Strahlen, eine bis mehrere Stunden ausgesetzt, so sistierte das Wachstum der Kulturen während der Dauer der Bestrahlung vollständig und die weitere Entwicklungsfähigkeit der Bakterien wurde in hohem Maße geschädigt. Völliges Absterben der Keime konnte nie erzielt werden. — Durch eine Reihe von Kontrollversuchen ließ sich feststellen, daß tatsächlich die genannten Strahlen das Wirksame waren und nicht etwa die geringen Brommengen, welche das Präparat fortwährend frei werden läßt, sowie auch nicht der eigentümlich veränderte ionisierte Zustand der Luft in der Nähe der radioaktiven Substanz (eben wegen der starken Absorption der Strahlen durften Präparat und Plattenkultur nie über 4 cm von einander entfernt werden). Die bakterienschädigende Wirkung war auch dann deutlich, wenn die Strahlen Aluminiumfolien von zusammen I  $\mu$ Dicke zu durchsetzen hatten, eine Anordnung, bei welcher die Wirkung von Bromdämpfen, Fluoreszenzlicht, ultravioletten Strahlen kleinster Wellenlänge, ausgeschlossen werden konnte. Breyer.

### Anwendungen der Photographie.

R. Kempf-Hartmann. Photographische Darstellung der Schwingungen von Telephonmembranen. (Ann. Phys. 8. S. 481-538. 1902.)

Um die Schwingungen von Telephonmembranen zu studieren, benützt der Verf. folgende, bei einzelnen Versuchen etwas variierte Anordnung. Auf der Membran wird ein kleiner Hohlspiegel aufgeklebt. Das Licht einer Bogenlampe wird durch eine achromatische Linse von ca. 30 cm Brennweite auf ein punktförmiges Diaphragma konzentriert. Dieses Diaphragma steht im Brennpunkte eines zweiten sehr präzisen Linsensystems von 56 cm Brennweite. Das durch dieses Linsensystem parallel gemachte Licht fällt auf den an der Telephonmembran befestigten Hohlspiegel, wird durch diesen convergent gemacht und auf einen Planspiegel geworfen. Dieser reflektiert das Licht auf die Oberfläche eines Zylinders, auf dem Celluloidfilms aufgespannt sind. Der Zylinder ist so angebracht, daß auf ihm ein scharfes Bild des punktförmigen Diaphragmas entsteht. Rotiert der Zvlinder und schwingt die Telephonmembran, so beschreibt der Bildpunkt des Diaphragmas auf dem bewegten Film eine Kurve, die gewisse Schlüsse auf die Schwingungen der Telephonmembran gestattet.

Mit Hilfe dieser Vorkehrung werden folgende Fragen untersucht:

- 1. Schwingungen der Telephonmembran beim Ein- und Ausschalten eines wellenförmigen Stromes.
- 2. Abhängigkeit der Membranschwingungen von den Verhältnissen im Stromkreis, von der Beschaffenheit der Erregerquelle und
  - 3. von den Eigentönen der Telephonmembran.
  - 4. Darstellung von Sprechlauten.
- 5. Einfluß der Eigenschwingungen der Membran auf die Kurvenform der Vokale.

In einem Anhang werden Vorschriften über die Befestigung der Präzisionshohlspiegel und über deren Oberflächenversilberung gegeben.

Bezüglich der für die Untersuchung dieser Fragen nötigen Hilfsapparate, die sehr ausführlich beschrieben sind, bezüglich der Form der zahlreichen Kurven und deren Interpretation, soweit eine solche gegeben ist, muss auf die Arbeit selbst verwiesen werden. Hervorgehoben soll aber werden, daß der Verf. die Technik der photographischen Aufnahme derartiger Kurven sehr gut ausgebildet hat: die Kurven, welche der entwickelte Celluloidfilm lieferte, sind noch in der Reproduktion von vorzüglicher Schärfe und Feinheit. Zenneck.

Bemerkung. Die Tafeln zur Abhandlung von Scheffer sind in Lichtdruck nach einem neuen Verfahren der Bisson-Gesellschaft, Berlin SW., Kochstraße 9, hergestellt, welches den gleichzeitigen Druck des Lichtdruckclichés mit dem Buchsatz ermöglicht. Wir werden darüber nächstens berichten.

## V. Internationaler Kongreß für angewandte Chemie.

Berlin 1903, 2.—8. Juni. (Bureau: Charlottenburg, Marchstraße 21.)

Die Einladungsschreiben zur Teilnahme an dem V. Internationalen Kongreß für angewandte Chemie, welchen von wissenschaftlichen und industriellen Kreisen ein lebhaftes Interesse entgegengebracht wird, kommen nunmehr zur Versendung. Der offiziellen Einladung, welche in den Sprachen deutsch, französisch und englisch abgefaßt ist, liegt eine Broschüre bei, welche alle wissenswerten Mitteilungen für die Kongreßteilnehmer enthält. Mit Ausnahme der Mitgliederlisten der verschiedenen beim Kongresse vertretenen Komitees sind auch alle in der Broschüre enthaltenen Angaben in drei Sprachen verfaßt.

Die Broschüre enthält ein dreisprachiges Anmeldeformular, die geschäftlichen Mitteilungen des Bureaus, eine allgemeine Tagesordnung des Kongresses, Mitteilungen des Ortsausschusses über festliche Veranstaltungen und Verkehrserleichterungen. Daran schließen sich Bemerkungen über die Ziele dieser Internationalen Kongresse sowie ein Reglement des Kongresses. Es folgen dann die Listen der Komitees:

- 1. Die permanente Kongreß-Kommission, welche sich aus den Präsidenten der bisherigen vier Kongresse unter dem Vorsitze des Präsidenten des Berliner Organisations-Komitees, Herrn Geheimen Regierungsrates Professor Dr. Otto N. Witt, zusammensetzt,
- 2. das Organisations-Komitee des V. Kongresses, welches sich aus hervorragenden Vertretern der deutschen Wissenschaft und Industrie zusammensetzt,

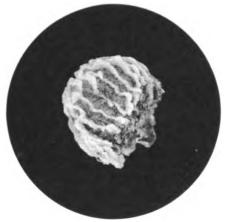
- 3. das deutsche Haupt-Komitee, dem zahlreiche Vertreter der Behörden des Reiches, der Bundesstaaten, der Staats- und städtischen Behörden sowie Großindustrielle angehören,
- 4. die Internationale Analysen-Kommission, in welcher sich bedeutende Chemiker aller Kulturstaaten befinden,
- 5. die auswärtigen Organisations-Komitees, welche sich den wichtigeren Kulturländern zur Vorbereitung des Kongresses gebildet haben,
  - 6. den Ortsausschuß und
  - 7. das Damenkomitee.

Den Abschluß bilden die vorläufigen Arbeitsprogramme der elf Sektionen des Kongresses mit ihren Präsidenten, Sekretären und Mitgliederlisten. Eine große Anzahl internationaler Fragen und interessanter Vorträge steht bereits auf der Tagesordnung, und es ist zu erwarten, daß der V. Internationale Kongreß, welcher im Reichtagsgebäude zu Berlin tagen wird, sowohl in Hinsicht auf seine wissenschaftliche Bedeutung als auch bezüglich der geselligen Veranstaltungen sich würdig an seine Vorgänger anschließen wird.

Die Versendung von nahezu 60000 Einladungen zu dem zum ersten Male auf deutschem Boden tagenden V. Internationalen Kongreß für angewandte Chemie ist nunmehr beendet. Diejenigen Fachgenossen und Interessenten, welchen bisher (vielleicht wegen unbekannter Adresse) keine Einladung zugegangen ist, würden gut tun, sich baldmöglichst an das Bureau des V. Internationalen Kongresses für angewandte Chemie, Charlottenburg, Marchstrasse 21 zu wenden. Da die Ausgabe von Karten für die zahlreichen Veranstaltungen der Kongreßleitung nur eine beschränkte ist, und es sich schon jetzt übersehen läßt, daß die Beteiligung seitens der inund ausländischen Fachgenossen die gehegten Erwartungen übersteigen wird, so ist eine rechtzeitige Anmeldung zum Kongresse dringend zu empfehlen. Der Mitgliedsbeitrag beläuft sich auf 20 M. Die für diesen gelieferte Mitgliedskarte berechtigt zur Teilnahme an sämtlichen Sitzungen des Kongresses, zum Empfange aller Drucksachen und Berichte und zur Beteiligung an allen festlichen Veranstaltungen mit Ausnahme des Festbanketts im Zoologischen Garten, für welches seitens der beteiligten Damen und Herren 20 M. zu entrichten sind. Damenkarten für Kongreßteilnehmerinnen werden zum Preise von 15 M. ausgegeben. Bei Bestellung derselben wolle man nicht vergessen anzugeben, ob die betreffende Dame auch an dem Bankett teilzunehmen gedenkt. Den Vertretern von Fachund Tagesblättern stehen auf Wunsch Freikarten zur Verfügung, welche zum Besuche der Hauptversammlungen und Sektionsberatungen im Reichstagsgebäude berechtigen. Gegen Angabe ihrer Adresse an das obengenannte Bureau des Kongresses erhalten alle Interessenten eine Broschüre, welche eingehende Mitteilungen über den Kongreß sowie ein Anmeldeformular zur Mitgliedschaft enthält. Diejenigen Kongreßmitglieder, welche an Stelle von 20 M. einen Beitrag von 100 M. und mehr zahlen, werden als "Förderer" des V. Internationalen Kongresses für angewandte Chemie in einer besonderen Mitgliederliste namhaft gemacht.

Für die Redaktion verantwortlich: Dr. E. ENGLISCH in Stuttgart.











Oben: Saamenkorn Mitte: Fliege

Unten: Badeschwamm



10 fach lin. vergr.

5 fach "Digitized by Google



# Zeitschrift für wissenschaftliche Photographie, Photophysik und Photochemie

I. Band. 1903. Heft 2.

# Über die Anwendung des Teleobjektivs in der Spektroskopie.

Von Hans Lehmann.

(Mitteilung aus der optisch-astronomischen Werkstätte von C. A. Steinheil Söhne in München.)

Die Spektralapparate besitzen zum Zwecke der visuellen Beobachtung ein astronomisches Fernrohr, dessen Objektivbrennweite mit der des Kollimators übereinstimmt. Das Auflösungsvermögen des Kollimator- und Fernrohrobjektives soll dem des dispergierenden Teiles, des Prismas oder Gitters, möglichst nahe kommen, d. h. Linien, welche der dispergierende Teil noch trennt, sollen im Fernrohr auch noch getrennt erscheinen. Da nun für das Auge das Auflösungsvermögen nur etwa eine Winkelminute beträgt, während das optischer Systeme bis auf Bruchteile einer Sekunde betragen kann, (wenigstens für monochromatisches Licht), so ist es für rationelle Ausnutzung der Leistungsfähigkeit des Apparates geboten, eine krstäere Angularvergrößerung herbeizuführen.

Letzteres erreicht man nun auf verschiedene Weise. Einmal kann man eine stärkere Okularvergrößerung anwenden, welche natürlich mit dem Auflösungsvermögen des Apparates im Einklang stehen muß, d. h. sie darf nicht stärker gewählt werden, als nötig ist, damit zwei von dem System Kollimatorobjektiv + Prisma oder Gitter + Fernrohrobjektiv gerade noch getrennte Linien unter einem Winkel von mindestens 1' erscheinen, also für das Auge trennbar werden, wenn der optische Effekt in Bezug auf Helligkeit und Definition der günstigste sein soll.

Eine weitere Methode zur Erlangung einer stärkeren Vergrößerung besteht in der Verlängerung der Objektivbrennweite des Beobachtungsfernrohres. Dies erreicht man entweder durch direkte (natürliche) Verlängerung der Brennweite, was jedoch aus technischen Gründen nur bis zu einer gewissen Grenze zulässig ist, oder bequemer durch die Anwendung der sogenannten abgekürzten Fern-

Zeitschr. f. wiss. Phot. 1.

Digitized by Google

rohre. Bei dieser Art von Fernrohren wird die Verlängerung der Brennweite dadurch erreicht, daß das von dem Fernrohrobjektiv mit mäßig großer Brennweite entworfene Lustbild durch ein positives System vergrößert oder daß durch eine negative Linse der Hauptpunkt des ganzen Systems vor das Fernrohrobjektiv verlegt wird. Ein solches abgekürztes Fernrohr bringt die Vorteile mit sich, daß man mit ihm bei verhältnismäßig geringen Dimensionen die gleiche optische Wirkung erzielt wie mit einem gewöhnlichen Fernrohre von erheblich größerer Länge; und ferner gestattet es die Anwendung eines schwachen Okulares, sodaß das Fadenkreuz feiner erscheint, und ermöglicht so genauere Messungen als Fernrohre mit starken Okularen. Der Nachteil der abgekürzten Fernrohre besteht darin, daß durch die Einschaltung des Vergrößerungssystems (von 3-4 brechenden Flächen) ein Lichtverlust eintritt; jedoch kann diesem Nachteil durch eine lichtstärkere Konstruktion des Spektroskopes entgegengewirkt werden.

Auch hier gilt natürlich bezüglich der anwendbaren Vergrößerung, was oben bei der einfachen Okularvergrößerung gesagt wurde, nämlich daß das Auflösungsvermögen des abgekürzten Fernrohres mit dem des Kollimators im Einklang stehen muß.

Wie man nun bei der visuellen Beobachtung nach den beschriebenen 4 Methoden und deren Kombinationen je nach Bedarf eine stärkere Vergrößerung herbeiführt, so kann man dieselbe auch bei der photographischen Beobachtung in ähnlicher Weise erreichen.

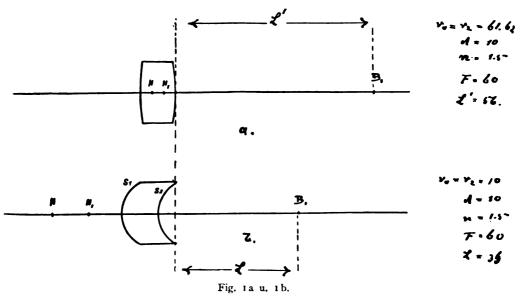
Gewöhnlich wird die Brennweite des Cameraobjektives etwas länger gewählt als die des Kollimators. Aber trotzdem ergibt sich immer noch die Notwendigkeit, wenigstens bei Spektrographen kleiner und mittlerer Dimensionen, die Spektrogramme zum Zwecke der Ausmessung mikroskopisch stark zu vergrößern, welcher Maßnahme jedoch infolge der Größe des Silberkornes bald eine Grenze gesetzt wird, oder aber zum Zwecke der Reproduktion etc. im Vergrößerungsapparat photographisch zu vergrößern, wobei ebenfalls die endliche Größe des Silberkornes bald hindernd in den Weg tritt.

Diese Nachteile nun beseitigt man am besten durch Anwendung des abgekürzten Fernrohres, und zwar wird man sich am besten des Negativsystems zur Vergrößerung bedienen, das in Verbindung mit dem positiven Fernrohrobjektiv auch Teleobjektiv genannt wird.\* Dieses Objektiv ist in der astronomischen, Architekturund Landschaftsphotographie schon seit längerer Zeit mit großem Erfolg

angewendet worden. Es wurde zuerst im Jahre 1873 von Taylor erfunden. Unabhängig davon ist es von A. Steinheil 1890 konstruiert worden. Seine Konstruktion und Wirkungsweise ist schon so oft beschrieben worden, daß ich sie hier nur kurz berühren will.

Als Grundprinzip des Teleobjektives betrachte ich die Wirkungsweise eines positiven konkav-konvex-Meniskus, der dem Objekt die konvexe Seite zuwendet (Fig. 1b).

Mit Hülfe der Näherungsformeln der geometrischen Optik findet man, daß die Hauptpunkte H und  $H_1$  vor das System rücken und nicht wie bei der bikonvexen Linse im Innern der Linse bleiben



(Fig. 1a). Die (hintere) Brennweite  $F_1$  ist nun die Entfernung des hinteren Brennpunktes  $B_1$  vom hinteren Hauptpunkt  $H_1$ . Nimmt man also einen Meniskus von gleicher Brennweite  $F_1$  wie die der Bikonvexlinse, so wird man mit dem Meniskus bei geringerer Cameralänge L ein gleichgroßes Bild erhalten wie mit der Biconvexlinse bei der größeren Cameralänge L'. Der günstigste Effekt hängt, wie man leicht sieht, von der Dicke d des Meniskus ab.

Ersetzt man daher die konvexe Fläche  $S_1$  durch ein chromatisch, sphärisch und astigmatisch korrigiertes positives System, ein photographisches Objektiv, die konkave Fläche  $S_2$  durch ein zerstreuendes System, das "Negativ-System", beider Objektive von äquivalenten Brennweiten wie  $S_1$  und  $S_2$ , und vergrößert den Ab-

stand d, so erhält man das moderne Teleobjektiv, wovon Figur 2 einen Durchschnitt gibt.

In unserer Werkstätte werden diese Teleobjektive in zwei Arten ausgeführt. Bei der einen ist der Abstand d unveränderlich; das positive und negative System sind für den günstigsten Effekt berechnet und geben ein Bild von relativ großer Helligkeit, aber nur einen Bildfeldwinkel von ca. 3°.

Das positive Objektiv  $S_1$  besteht hier aus einem 2 teiligen astronomisch-photographischen Fernrohrobjektiv von sehr großer Öffnung. Ein derartiges Teleobjektiv dürfte sich als Cameraobjektiv bei lichtstarken Spektralapparaten geringer Dispersion eignen. Man erreicht mit ihm je nach der Konstruktion eine 2- bis 14 fache Vergrößerung.



Fig. 2.

Die zweite Art der Teleobjektive setzt sich aus einem der gebräuchlichen Aplanat- oder Antiplanettypen (Fig. 2) und einem 3 teiligen Negativ-System zusammen, doch so, daß d zur Erreichung verschiedener Vergrößerung verändert werden kann. Diese Art Teleobjektive besitzt eine relativ geringere Lichtstärke als oben genannte; das brauchbare Gesichtsfeld beträgt hier aber 10°, sodaß sich diese Objektive als Cameraobjektive der Spektrographen mittlerer Helligkeit eignen. Sie bieten die großen Vorteile, daß man mit einem Objektiv eine variable Vergrößerung erzielt und auch Spektren starker Dispersion (bis 10°) in ihrer ganzen Ausdehnung photographieren kann. Und dabei beträgt bei der stärksten anwendbaren Vergrößerung die Cameralänge nur etwa den dritten Teil der Äquivalentbrennweite des ganzen Systems.

Nebenstehende Tabelle gibt für zwei Beispiele ein Bild von dem Gesagten.

Ferner zeigt Fig. 1 auf Tafel I die in natürlicher Größe ausgeführte Reproduktion eines kleinen Teiles des Sonnenspektrums,

Tafel I.

*H K* 

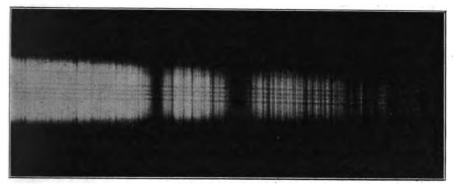


Fig. 1.

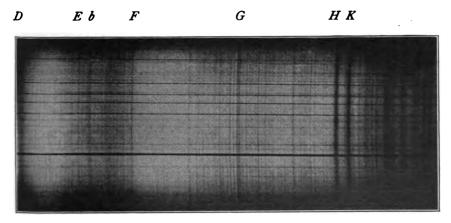


Fig. 2.

der Gegend H und K. Die Aufnahme geschah mit dem an zweiter Stelle in obiger Tabelle angeführten Teleobjektiv. Das Kollimatorobjektiv hatte eine Brennweite von 24 cm. Das Prisma war ein 5 teiliges, geradsrichtig für F, verkittet, ca. 18 cm lang mit 4 cm Basis und einer Dispersion von 130. Die angewandte Vergrößerung war 10fach. Das ganze Spektrum hätte also eine Länge von ungefähr 50 cm gehabt. Die Aufnahme geschah auf einer Chlorbromsilberplatte von Perutz. Trotz der geringen Empfindlichkeit dieser Plattenart betrug die Expositionszeit nur 5 Minuten. Dabei wurde das Sonnenlicht mittelst einer Linse auf den Spalt konzentriert. schon erwähnt, waren die einzelnen Teile des Prismas verkittet. Die nachteilige Wirkung verkitteter Flächen auf optische Bilder habe ich bereits an anderer Stelle eingehend auseinandergesetzt 1); sie macht sich hier bemerkbar durch eine geringe Unschärfe der allerfeinsten Linien. Trotzdem aber war ich im stande, sämtliche Linien zwischen H und K dieser Photographie mit denen in Herrn Vogels Atlas<sup>2</sup>) zu identifizieren; ja ich habe sogar zwei weitere feine Linien entdecken können, vermutlich atmosphärische Linien, da die Aufnahme bei sehr tiefem Sonnenstande geschah.

Teleobjektiv 3 fache 5 fache 8 fache 10 fache bestehend aus Vergrößerung Vergrößerung Vergrößerung Vergrößerung it Brennweite Negativsystem Cameralänge Cameralänge Cameralänge durchmesser Cameralänge Aquivalentbrennweite durchmesser quivalent-Äquivalentbrennweite durchmesse Äquivalentbrennweite 18 62 11 38 18 29 100 124 9,5 24 **2**6 72 14 42 120 25 64 192 240 (Alle Maße in Zentimetern ausgedrückt.)

Tabelle (zu S. 44).

Fig. 2 zeigt das mit demselben System in 9facher Vergrößerung aufgenommene Sonnenspektrum durch ein einziges Prisma aus Steinheil-Flint der Schmelze Nr. 102, der Brechung  $n_D = 1,6489$  und der reziproken relativen Dispersion v = 33,6, also von etwa 3° Dispersion. Die Reproduktion ist wieder in Originalgröße ausgeführt.

<sup>1)</sup> H. Lehmann, Anwendung der Hartmann'schen Methode der Zonenprüfung auf astronomische Objektive. II. Zeitschr. f. Instrumentenkunde. 1902. p. 326.

<sup>2)</sup> Publ. 3. des Astrophysikal. Obs. zu Potsdam, Bd. I, Taf. 16, u. Tabelle dazu.

Die Platte war eine Perorto-Platte von Perutz; die Belichtungszeit betrug I Sekunde. Infolge des sekundaren Spektrums der Objektive erscheint natürlich nur ein bestimmter Teil des Spektrums haarscharf, der hier bei G liegt.

Wenn wir die Lichtstärke eines solchen Teleobjektives untersuchen wollen, so müssen wir die Helligkeitsgesetze der Flächenabbildung in Betracht ziehen. Wir finden, daß die Intensität  $\mathcal{F}$  des durch das Teleobjektiv auf der photographischen Platte entworfenen Bildes proportional dem Quadrate der relativen Öffnung ist; d. h. ist die Prismenbasis oder die Gitteröffnung  $\mathcal{O}$  und die der jeweiligen Vergrößerung des Systems entsprechende Äquivalentbrennweite F, so gilt

 $\mathcal{F} = \frac{O^2}{F^2}.$ 

Die Lichtstärke eines Teleobjektives nimmt also ab mit dem Quadrate der angewandten Vergrößerung.

Während also bisher bei den spektroskopischen Untersuchungen die visuelle Beobachtungsmethode mit Fernrohr und Okular der photographischen mit einfachem Objektiv in Bezug auf Trennungsvermögen bei weitem überlegen war, so besitzen wir im Teleobjektiv ein Mittel, auch photographisch die feinsten Details eines Spektrums festzuhalten, die wir noch eben mit dem Fernrohr zu sehen vermögen.

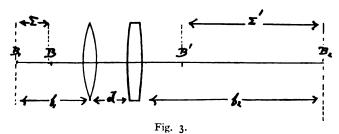
Die hier beschriebene spektroskopische Methode setzt uns ferner in den Stand, mit Spektralapparaten mäßiger Dimensionen Spektrogramme zu erhalten, die mit derselben Genauigkeit reduziert werden können wie diejenigen, welche mit den großen Konkavgitter-Apparaten nach Rowland erhalten werden. Letztere Apparate besitzen jedenfalls keine größere Lichtstärke; mußten doch Kayser und Runge<sup>1</sup>) ihre Emissionsspektren der Elemente oft stundenlang belichten. Von größtem Vorteil aber ist bei den Apparaten mit Teleobjektiv die Möglichkeit einer stabilen und kompendiösen Konstruktion, sodaß eine durch Grundpfeiler vollkommen erschütterungsfrei gemachte Aufstellung in einem besonders für den Apparat geeigneten Raume unnötig wird.

Auch bei Spektralapparaten mit Quarzoptik zu Untersuchungen im ultravioletten Spektralgebiet wird das Teleobjektiv von Vorteil sein, indem entweder die Absorption in der Luftschicht durch

<sup>1)</sup> H. Kayser u. C. Runge, Über die Spektren der Elemente. Abhandlungen der Königl. Preuss. Akad. d. Wiss. zu Berlin. 1888. p. 17 etc.

Verkürzung der Schicht verringert oder eine stärkere Vergrößerung durch Verlängerung der Brennweite herbeigeführt wird, ohne in letzterem Falle die Absorption durch Lust wesentlich zu erhöhen und die Dimensionen des Apparates zu vergrößern. So läßt sich z. B. ein solches Teleobjektiv leicht dem von uns konstruierten Quarzspektrographen 1) anpassen. Wegen der Undurchlässigkeit des Glases für ultraviolette Strahlen muß hier das Teleobjektiv natürlich aus Quarz bestehen, und zwar wird man es am besten aus nicht (durch Kalkspat oder Flußspat) achromatisierten Linsen zusammensetzen, weil man so ein größeres Spektralgebiet (durch Neigung der Platte) auf einmal scharf erhält. (Vergl. l. c. p. 263.)

Wo aber immer eine natürliche oder künstliche Vergrößerung der Brennweite des Cameraobjektives herbeigeführt wird, so ist ganz besonders zu beachten, daß alle Fehler, mit denen das Kollimatorobjektiv behaftet ist, im Verhältnis der Quadrate der Brennweite mit vergrößert werden. Diese Tatsache ist schon von Cornu<sup>2</sup>) und Herrn Prof. Hartmann<sup>3</sup>) abgeleitet worden. Ich gebe hier eine weitere Ableitung. Hat man folgende Größen:



 $f_1$  und  $f_2$  Brennweite des Kollimator- bezw. Cameraobjektivs.

F und F' vordere bezw. hintere Brennweite des Gesamtsystems,

 $\Sigma$  und  $\Sigma'$  Entfernung der zu  $f_1$  und F bezw.  $f_2$  und F' gehörigen Brennpunkte voneinander.

x und x' Enfernung Objekt-vorderer Brennpunkt bezw. Bild-hinterer Brennpunkt des Systems.

 $\Delta = f_1 + f_2 - d = \text{,Intervall'' des Systems};$ 

so gelten die Beziehungen: xx' = FF'

$$F = -\frac{f_1 f_2}{\Delta}; \qquad F' = \frac{f_1 f_2}{\Delta}; \qquad \Sigma = \frac{f_1^2}{\Delta}; \qquad \Sigma' = -\frac{f_1^2}{\Delta}.$$

H. Lehmann, Über einen neuen Universalspektralapparat, Zeitschr. für Instrumentenkunde, 1902. p. 261.

<sup>2)</sup> Cornu, Spectre notmal du soleil, II. Annales scientifiques de l'école normale supérieure (2) 9, p. 35, 1880.

<sup>3)</sup> J. Hartmann, Eder's Jahrbuch für Photographie etc. 1902 p. 152.

Beim Spektroskop steht aber Spalt (Objekt) im Brennpunkte des Kollimators; photographische Platte (Bild) in dem des Cameraobjektives, also muß sein:

$$x = \Sigma = \frac{f_1^2}{4}, \qquad \qquad x' = \Sigma' = -\frac{f_2^2}{4}.$$

Daraus folgt:

$$\frac{x}{x'} = -\frac{f_1^2}{f_2^2} \quad \text{und} \quad \frac{dx}{dx'} = -\left(\frac{f_1}{f_2}\right)^2,$$

d. h. einer ungenauen Spaltjustierung entspricht ein  $-\left(\frac{f_1}{f_2}\right)^2$ -mal so großer Fehler in der Camera. Das gilt auch für die Richtung des Spaltes parallel zur brechenden Kante des Prismas. Dabei gibt das Vorzeichen die Richtung von den Brennpunkten des Gesamtsystems aus an, in welcher die Verschiebung erfolgt.

Nimmt man an, das Kollimatorobjektiv ist mit chromatischer, spharischer oder mechanischer 1) Aberation behaftet, und will man wissen, in welcher Weise eine dadurch an einer bestimmten Stelle der Fläche entstehende Fokusdifferenz  $df_1$  des Kollimators durch eine an entsprechender Stelle entstehende  $df_2$  des Cameraobjektives aufgehoben wird, so läßt man Spalt und Platte fest; man kann dann dx und dx' als kleine Änderungen der Einzelbrennweiten ansehen:

$$\frac{df_1}{df_2} = -\left(\frac{f_1}{f_2}\right)^2.$$

Bei einem Doppelsystem verhalten sich die Fokusdisserenzen der Komponenten, welche gleiche, aber entgegengesetzte Zonenabweichungen des Gesamtsystems hervorbringen, in erster Annäherung wie die Quadrate der Einzelbrennweiten.

Da also Zonenfehler des Kollimatorobjektives durch das Cameraobjektiv im quadratischen Verhältnis der Brennweiten vergrößert
werden, so ist es unbedingt nötig, bei Anwendung einer starken
Vergrößerung durch Verlängerung der Brennweite des Cameraobjektives die Fehler des Kollimatorobjektives theoretisch und technisch möglichst klein zu machen.

Genau dasselbe gilt auch für die Einzellinsen des Teleobjektives, da auch hier durch Vergrößerung der Brennweite eines Objektives seine Fehler mit vergrößert werden.

(Eingegangen am 28, März 1903.)

<sup>1)</sup> R. Steinheil, Zeitschr. f. Instrumentenkunde. 19. p. 183. 1899.

# Photochemie einiger emulgierten Schwermetallverbindungen.

Von Lüppo-Cramer (Frankfurt a. M.).

(Mitteilungen aus dem wissenschaftlichen Laboratorium der Trockenplattenfabrik Dr. C. Schleußner, Aktiengesellschaft zu Frankfurt a. M.)

## I. Quecksilberjodid.

Unter den Verbindungen des Quecksilbers sind eine ganze Reihe als lichtempfindlich bekannt. Die ältesten Mitteilungen über das Quecksilberjodid stammen von Hunt<sup>1</sup>) aus dem Jahre 1844, welcher fand, daß Quecksilberjodid auf Papier im Lichte braun wird. Slater<sup>2</sup>) stellte fest, daß die Braunfarbung besonders im blauen Lichte erfolge. Schnauß<sup>3</sup>) erhielt auf Quecksilberjodür, welches er durch Eintauchen einer mit jodiertem Kollodium überzogenen Glasplatte in ein Quecksilberoxydulnitratbad erzeugte, ein latentes Bild, welches er physikalisch entwickeln konnte.

Einen gewissen praktischen Wert fand das Quecksilberoxalat in dem Ederschen Quecksilberoxalatphotometer. Umfassende Untersuchungen über die Lichtempfindlichkeit einer größeren Reihe von Quecksilberverbindungen lieferte endlich in neuerer Zeit Namias. Dieser Forscher erhielt bei verschiedenen Quecksilbersalzen nach der Belichtung chemisch entwickelbare Bilder, so z. B. lieferte ihm das saure Merkurotartrat ein basisches Merkurotartrat, welches er mit weinsaurer Eisenvitriollösung reduzieren konnte. Von den Oxydsalzen des Quecksilbers fand Namias besonders auch das Oxalat geeignet, entwickelbare Bilder zu liefern.

Meine Untersuchungen über das latente Bild auf Halogensilberemulsionen und dessen Entwickelung ließen es mir wünschenswert erscheinen, einen möglichst ähnlichen und einfach konstituierten Körper auf sein photographisches Verhalten zu prüfen, um vielleicht dadurch auch indirekte Hinweise für die photographischen Grund-

<sup>1)</sup> Researches on light, nach Eders Handbuch der Phot., I, p. 23.

<sup>2)</sup> London Phot. Society, Bd. VII, p. 48, nach Eders Handbuch der Phot., I, p. 23.

<sup>3)</sup> Photogr. Archiv 1875, p. 13.

<sup>4)</sup> Eders Handbuch der Phot., Bd. I, p. 169.

<sup>5)</sup> Photogr. Korresp. 1895, p. 341-356.

probleme in den Haloiden des Silbers zu erhalten. Als ein derartiger Körper kam nur das Quecksilberjodid in Frage. 1) Dieser
Körper hat in Form des alten Edwardschen Verstärkers und seiner
Varianten zwar schon eine Rolle in der Photographie gespielt, indessen beschränken sich die Publikationen über das Quecksilberjodid als lichtempfindlichen Körper auf die oben zitierten von Hunt
und Slater.

Es mag befremdlich erscheinen, warum das durch seine schöne rote Farbe ausgezeichnete Ouecksilberjodid nicht häufiger ein Gegenstand photochemischer Untersuchung war. Der Grund scheint mir darin zu liegen, daß die direkt sichtbare Veränderung des ausgefallten Jodquecksilbers durch das Licht nur eine ganz geringfügige, noch weit geringere als die von Brom- und Jodsilber, ist und daß die Herstellung des roten Jodids in emulgierter Form nur unter besonderen Bedingungen gelingt. Wie ich mehrfach betont habe, ist das verschiedene Verhalten des belichteten und unbelichteten Bromsilbers gegen die Entwickler, der Unterschied, welcher die Photographie überhaupt erst möglich macht, nur bei dem Bromsilber in emulgierter Form vorhanden, indem das aus wässerigen Lösungen ausgefällte Bromsilber im Dunkeln genau so leicht reduziert wird wie nach voraufgegangener Belichtung. Beim Quecksilberjodid findet sich dieses Verhaltnis wieder, und es können sich Untersuchungen über dessen Lichtempfindlichkeit in dem Sinne, wie wir diese bei den Haloiden des Silbers finden, auch nur auf Jodquecksilber-Emulsion beziehen.

Versucht man nun nach gewohnten Methoden, Jodquecksilberetnulsion zu erzeugen, so erhalt man nicht das rote Quecksilberjodid, sondern eine gelblichweiße Modifikation, welche in ihrer Farbe
sich nicht von manchen Bromsilberarten unterscheidet. So erhält
man auf folgende Weise eine derartige Emulsion: 20 g Gelatine
werden in 400 ccm Wasser bei 40 Grad gelöst, dann eine heiße
Lösung von 10 g Sublimat in 100 ccm Wasser und darauf 10 g
Jodkalium gelöst in 50 ccm Wasser zugegeben. Man erhält eine
sehr feinkörnige Emulsion, die man nach Zusatz von weiteren 20 g
Gelatine in 60 ccm Wasser zum Erstarren ausgießt und in be-



<sup>1)</sup> Die Entwickelung des Mercurotartrates nach Namias ist wohl prinzipiell von der der Silberhaloide unterschieden, insofern als bei den letzteren zweisellos eine Art "Auslösungsprozeß" stattfindet, was bei jenen organischen Verbindungen nicht anzunehmen ist.

kannter Weise zerkleinert und wäscht. Die so erhaltene Quecksilberjodid-Emulsion besitzt nur geringe Deckkraft und ist sehr wenig
empfindlich. Auch nach halbstündiger Belichtung unter einem
Negativ im diffusen Tageslicht erhielt ich bei der Hervorrufung mit
kräftigen organischen Entwicklern nur dünne unterexponierte Bilder,
so daß diese Emulsion keinen großen Reiz für weitere Untersuchungen bot. Bei der Verwendung von Gelatine als Kolloid erhält man anscheinend stets diese gelblichweiße Modifikation des
Quecksilberjodids, so z. B. auch, wenn man bei der Emulgierung
zuerst das Jodkalium und dann das Sublimat zusetzt, in welchem
Falle sich das entstandene Quecksilberjodid zunächst immer erst
wieder in dem Jodkalium als Doppelsalz auflöst, wodurch wesentlich andere Bedingungen gegeben sind.

Die gelblichweiße Modifikation des Quecksilberjodids geht durch "Reifen" allmählich in die rote über; so erreicht man beim Kochen der Emulsion schon nach kurzer Zeit eine wesentliche Farbenveränderung ins Orange, die bei weiterem Kochen oder langem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur immer mehr nach dem charakteristischen Scharlachrot des ausgefällten Jodquecksilbers übergeht. Daß der Übergang der gelblichweißen Modifikation in die rote auch mit einer Vergrößerung des Korns verbunden ist, erkennt man leicht, wenn man nach einstündigem Kochen der gelblichen Emulsion dieselbe stark mit Wasser verdünnt und dann ruhig stehen läßt. Es setzt sich dann nach und nach ein roter Niederschlag unten ab, während ein nur ganz schwach rosa gefärbtes Jodid in feinerer Suspension darüber schwebt.

Der Übergang der gelblichen Modifikation in die rote vollzieht sich auch, wenn man die alkoholische Lösung des ausgefällten roten Jodids in Wasser oder sehr verdünnte Gelatinelösung gießt. Es fällt zunächst gelblichweißes Jodquecksilber aus, welches nach längerem Stehen in die rote Form übergeht.

In emulgierter Form erhält man das rein rote Quecksilberjodid direkt, wenn man anstatt Gelatine Gummiarabikum verwendet. Man setzt zu 100 ccm Gummilösung 1:3 zuerst 20 g Sublimat gelöst in 200 ccm heißem Wasser, dann eine Lösung von 100 ccm Gummilösung 1:3 + 20 g Jodkalium in 60 ccm Wasser.

Zu der so erhaltenen, rein rot gefärbten, sehr feinkörnigen, homogenen Emulsion, welche eine außerordentliche Deckkrast besitzt, setzt man 120 g Gelatine, gelöst in 800 ccm Wasser, gießt zum Erstarren aus, zerkleinert und wäscht. Auch wenn man bei der Ernulgierung umgekehrt verfährt, d. h. zuerst das Jodsalz und dann das Sublimat zusetzt, erhalt man die rote Form des Jodids.

Die rote Jodquecksilberemulsion besitzt im Verhältnis zur gelben eine sehr hohe Lichtempfindlichkeit, sie beträgt etwa den dritten Teil der Empfindlichkeit einer Chlorbromsilberemulsion des Handels. wie selbe zu Diapositiven Verwendung finden. Belichtet man unter einem normalen Negativ drei bis fünf Sekunden im diffusen Tageslicht, so erhält man bei der Hervorrufung mit Metolpottasche und anderen kräftigen Entwicklern ausexponierte Bilder ohne jede Tendenz zur Schleierbildung. Die Jodquecksilberemulsion gibt indessen niemals eine so vollkommene Deckung bei der Entwickelung wie Halogensilberemulsionen, wohl infolge der weniger dunkeln Farbe des metallischen Quecksilbers, so daß auch aus diesem Grunde an eine Verwertung der Emulsion für die Praxis nicht zu denken ist. Die Quecksilberjodidplatten fixieren außerordentlich leicht und glatt in Fixiernatron wie auch in Natriumsulfit. Die Löslichkeit des Quecksilberjodids in Sulfit ist so groß, daß bei den Entwicklern normaler Zusammensetzung der Sulfitgehalt genügt, um die Bilder gleichzeitig mit der Entwickelung auch zu fixieren. Diese gleichzeitige Auflösung des Quecksilberjodids bei der Entwickelung ist nicht etwa der Grund der ungenügenden Deckkrast, indem Entwickler ohne jeden Sulfitzusatz kein besseres Resultat geben, sondern Bilder liefern, die sich nur durch die braunere Nuance des Niederschlages, wie durch die gelbliche Färbung der unbelichteten Teile unterscheiden.

Das emulgierte Quecksilberjodid ist ungleich schwerer zu reduzieren als die Silberhaloide, so wird es durch Eisenoxalat in normaler Zeitdauer überhaupt nicht reduziert, andererseits kann man, ohne Schleierbildung zu riskieren, die stärksten Entwickler, z. B. konzentriertes Rodinal, in Anwendung bringen.

Die mannigfachen Reaktionen, denen das gewöhnliche photographische Silberbild zugänglich ist, lassen sich auf das Quecksilbernegativ nur zum Teil anwenden. Von den gewöhnlichen Verstärkungsmethoden gelingt nur die Uranverstärkung; die Bromkupferverstärkung wie selbstredend die Sublimatverstärkung versagen. Die Abschwächung mit Ferricyankalium und Thiosulfat verläuft sehr gut, während die Persulfatabschwächung nicht gelang. Gute Verstärkung erreicht man mit physikalischer Verstärkung, indem man zu einer Lösung von Quecksilberjodid in Sulfit einen Entwickler, am besten Glyzinsulfit ohne Alkali, zusetzt.

Das latente Bild auf Quecksilberjodidemulsion läßt sich nach dem Fixieren sowohl mit dem sauren Metolsilberverstärker wie mit Quecksilberjodidsulfit und alkalischem Entwickler hervorrufen, allerdings ist der Quecksilberniederschlag sehr hell gefärbt und das erzielte Bild nur sehr dünn. Immerhin zeigen diese Reaktionen mit Wahrscheinlichkeit, daß das latente Bild auf Quecksilberjodid dem auf Bromsilber analog konstituiert ist.

Sehr interessante Verhältnisse bietet die Untersuchung der spektralen Empfindlichkeit des Quecksilberjodids. Mit dem Spektroskop in der Durchsicht gegen den hellen Himmel betrachtet, läßt die Quecksilberjodidemulsionsplatte nur Rot und Gelb durch, und dieser charakteristischen Absorption gemäß liegt das Empfindlichkeitsmaximum zwischen E und D. Die spektrale Kurve fällt bei G plötzlich ab, und die Empfindlichkeit im Blau und besonders im Violett ist gering. Diesem Verhalten entsprechend findet man bei Aufnahmen von Farbentafeln auf Quecksilberjodidplatten einen so hohen Grad von relativer Gelbgrünempfindlichkeit, daß die besten orthochromatischen Platten des Handels kaum damit konkurrieren können. Das von Slater (s. o.) erwähnte Quecksilberjodid ist also auch in dieser Beziehung ein wesentlich anderes gewesen.

Eine optische Sensibilisierung der Quecksilberjodidplatten durch Baden in Erythrosin und Cyanin hatte keinen Erfolg.

Die Quecksilberjodidemulsion würde vermöge ihrer Lichtabsorption in Verbindung mit der leichten Löslichkeit ihres Pigmentes in Thiosulfat ein ausgezeichnetes Mittel sein, um nach Art der Isolarplatten als Unterguß unter einer Bromsilberemulsion die Lichthofbildung zu verhindern. Es zeigte sich indes, daß die Verwendung des Quecksilberjodids zu diesem Zwecke ganz ausgeschlossen ist, indem sich Jodquecksilber und Bromsilber mit großer Leichtigkeit umsetzen, so daß die Lichtempfindlichkeit ganz enorm herabgedrückt wird. Offenbar bilden sich beim bloßen Übergießen der getrockneten Jodquecksilberemulsionsplatte mit Bromsilbergelatine erhebliche Mengen Jodsilber, denn nach 10 Minuten langem Liegen einer derartigen, mit zwei Schichten übergossenen Platte im Fixierbade war die rote Farbe des Quecksilberjodids gänzlich verschwunden, dagegen noch grüngelbes Silberhaloid vorhanden, welches sich äußerst schwer in Thiosulfat löste und dadurch als Jodid dokumentierte. Der Fall ist ein interessanter Beleg dafür, wie sich auch unlösliche feste Körper in emulgierter Form mit größter Leichtigkeit umsetzen können.

## II. Bleijodid.

Über das Bleijodid wurden schon früh Versuche<sup>1</sup>) angestellt und in der Hauptsache gefunden, daß es bei Gegenwart von Luft und Feuchtigkeit am Lichte Jod verliert und in Bleioxyd und Karbonat übergeht. Als Reagens auf das frei werdende Jod wurde mehrfach Stärke mit dem Jodblei vermengt.

R. Ed. Liesegang<sup>2</sup>) schließt an die ältesten Versuche von Schönbein, Roussin, Schmid u. a. an und findet auch, daß Quecksilberdämpfe das Jodbleibild verstärken, also eine Art physikalischer Entwickelung ergeben. In England wurde weiterhin mehrfach in der besonders für die englischen photographischen Fachblätter charakteristischen kritiklosen Art die photochemische Reaktion von Jodblei + Stärke als lichtempfindlichen Materials für Positivpapier als Neuheit empfohlen, bis Valenta<sup>3</sup>) 1891 auf die Übereinstimmung dieser Resultate mit denen von Liesegang hinwies und zugleich den Prozeß als praktisch wertlos hinstellte.

Bei allen Versuchen der genannten Autoren ist nicht von emulgiertem, sondern von ausgefälltem, resp. auf Papier durch Baden erzeugtem Jodblei die Rede, so daß mir die Untersuchung einer Bleijodid-Emulsion einiges Interesse bot. Daß eine Reduktion zu Metall durch Entwickler beim Bleijodid ausgeschlossen ist, war von vornherein klar, doch erschien es nicht unmöglich, bei physikalischer Entwickelung mit naszierendem Silber neue Erscheinungen zu beobachten, wie schon der Liesegangsche Versuch mit Quecksilberdampf schließen ließ.

Das Bleijodid läßt sich in gleichmäßiger Emulsion erzeugen, wenn man in folgender Weise vorgeht.

Zu 200 g zehnprozentiger Gelatinelösung werden 22 g Jodkalium, gelöst in 200 ccm Wasser, gegeben. Ferner wird zu weiteren 200 g Gelatinelösung eine Lösung von 20 g essigsaurem Blei in 200 ccm Wasser und 0,5 ccm Eisessig gegeben.

Beide Lösungen werden auf 40 Grad gehalten und die Bleisalzlösung bei Lampenlicht in dünnem Strahl unter kräftigem Schütteln langsam zur Jodsalzgelatine gegeben. Es entsteht eine intensiv gelbe, ziemlich homogene Emulsion; einige flockige Ausscheidungen bleiben beim späteren Filtrieren zurück. Man läßt die

<sup>1)</sup> Eders Handbuch der Phot. 1884, Bd. I, p. 23.

<sup>2)</sup> Eders Jahrb. f. Phot. für 1891, p. 420.

<sup>3)</sup> Eders Jahrb. f. Phot. für 1892, p. 442; Photogr. Korresp. 1891.

Emulsion zwei Stunden bei 30—40 Grad stehen und gibt dann weitere 160 g Gelatine + 600 ccm Wasser hinzu, gießt auf Eis und wäscht die zerkleinerten "Nudeln" vier bis fünf Stunden lang in fließendem Wasser.

Die mit dieser Emulsion überzogenen Platten sind sehr wenig lichtempfindlich, indem man erst nach zweistündiger Belichtung unter einem Negativ im diffusen Tageslicht einen physikalisch ent-Von einem "latenten" Bilde kann wickelbaren Eindruck erhält. keine Rede sein, da der entwickelbare Eindruck auch vorher bereits schwach sichtbar ist. Ebensogut wie mit dem Metolsilberverstärker kann man mit Stärkekleister "entwickeln", der unter Bildung von Jodstärke das schwach sichtbare Bild sofort intensiv schmutziggrün werden läßt. Die Stärke spielt indessen nicht nur die Rolle eines "Indikators", sondern besitzt auch in hohem Grade die Rolle eines chemischen Sensibilisators. Trägt man nämlich auf die Jodbleigelatineplatten stellenweise dünnen Stärkekleister auf, so färben sich bei der Belichtung diese Stellen sehr bald intensiv, während nach gleich langer Belichtungszeit und darauf folgendem Betupfen mit Kleister noch keinerlei Wirkung nachgewiesen werden kann.

Verleibt man der Jodbleigelatine vor dem Gießen der Platten Stärkekleister ein, so ergibt sich nach dem Trocknen keine größere Empfindlichkeit als bei den Platten ohne Stärke; erst wenn man die Platten anfeuchtet, tritt die sensibilisierende Wirkung wieder ein. Feuchtigkeit allein bewirkt aber (auf einer stärkefreien Kontrollplatte) keine Empfindlichkeitssteigerung.

Die Substanz des physikalisch entwickelten Bildes auf Jodblei ist Silber, welches sich im Farmerschen Abschwächer leicht löst. Gegen chemische Entwickelung, auch gegen Amidol und Alkalikarbonat, ist das Jodblei indifferent.

#### III. Silbersulfid.

Das Silbersulfid erhält man in emulgierter Form am einfachsten, indem man die leichte Zersetzlichkeit des Silberthiosulfates benutzt.

Zu 200 g zehnprozentiger Gelatinelösung wurden 10 g wasserfreies Natriumthiosulfat, gelöst in 100 ccm Wasser, gegeben. Ferner wurden 20 g Silbernitrat in 200 ccm Wasser gelöst und bis zur Wiederauflösung des Silberoxyds mit Ammoniak versetzt. Gießt man bei 35 Grad die Silberlösung in die Thiosulfatgelatine, so bleibt einige Momente die Lösung farblos, wird aber nach und nach dunkler, bis nach 10 Minuten eine tief dunkle, braunschwarze, anscheinend "kornlose" Emulsion von Schwefelsilber entstanden ist. Dieselbe wurde nach 1½ Stunden langem Stehen bei 40 Grad mit einer weiteren Lösung von 40 g Gelatine in 250 ccm Wasser versetzt und nach dem Erstarren, wie üblich, gewaschen und auf Platten gegossen.

Für die Erkennung einer etwaigen, mit dieser Emulsion zu ermöglichenden Entwickelung mußte zunächst ein Fixiermittel gesucht werden, welches Schwefelsilber, nicht aber metallisches Silber, auflöste. Ich machte zu diesem Behuse von der Tatsache Gebrauch, daß Cyankalium Silber nur bei Gegenwart von Sauerstoff auflösen kann, und hielt den Sauerstoff durch Sulfitzusatz fern. Cyankalium und wasserfreies Natriumsulfit wurden in 100 ccm Wasser gelöst und ergaben ein Fixierbad, in dem metallisches Silber unverändert bleibt, in dem sich aber das Schwefelsilber in emulgierter Form in einer Stunde bis zur Glasklarheit auflöste. Die Platten waren so dick gegossen, daß man den Glühfaden der mit rotem Glase umkleideten elektrischen Lampe durch die Schicht hindurch noch ganz deutlich erkennen konnte. Eine Entwickelung ließ sich deshalb auch leicht konstatieren. Sie erfolgte in physikalischem Entwickler (Metol + Zitronensäure + AgNO<sub>3</sub>, wie üblich) momentan, und zwar ganz gleich, ob die Platte unbelichtet oder stundenlang belichtet war. Die physikalische Hervorrufung gibt in einer Minute vollkommene Undurchsichtigkeit und lieferte nach dem Fixieren in dem angegebenen Cyankaliumsulfitbade einen "kornlosen" Silberniederschlag von schöner, tief dunkelroter Farbe. Daß der Niederschlag reines Silber ist, geht daraus hervor, daß er sich in Ferricvankalium und Thiosulfat glatt auflöst, während die Schwefelsilberplatte in diesem Abschwächer unverändert bleibt.

Die chemische Entwickelung, sowohl mit Eisenoxalat wie mit dem ungewöhnlich "rapiden" Entwickler Amidolpottasche, ergibt bei der Schweselsilber-Gelatineemulsion ebenfalls keinen Unterschied, einerseits unbelichtet, andererseits nach langer Belichtung; man erhält in kurzer Entwickelungszeit eine durchgreisende Reduktion zu Silber, das nach dem Fixieren eine rein schwarze Farbe zeigt.

Schwefelsilber ist also ein Körper, der, wenigstens in der angegebenen Weise dargestellt, den für die Halogenide des Silbers so charakteristischen Unterschied in unbelichtetem und belichtetem Zustande nicht zeigt und in diesem Sinne einer *photochemischen* Reaktion nicht zugänglich zu sein scheint.

Digitized by Google

### IV. Quecksilbersulfid.

Das Quecksilbersulfid gehört in Form des Zinnobers zu den altesten lichtempfindlichen Körpern; die Kenntnis der zerstörenden Wirkung des Lichtes auf alle Malerfarben, unter denen der Zinnober von jeher eine große Rolle spielte, reicht nach Eders historischen 1) Untersuchungen schon zwei Jahrtausende zurück (Vitruvius, Plinius).

Der Zinnober wird am Lichte schwarz, indem sich aus dem kristallinischen roten schwarzes, amorphes Schwefelquecksilber bildet.<sup>2</sup>)

Eine Schwefelquecksilber-Emulsion erhielt ich nach Analogie der Schwefelsilberdarstellungsmethode im vorigen Absatz in folgender Weise:

Zu 250 g zehnprozentiger Gelatinelösung wurde eine Lösung von 12 g wasserfreiem Natriumthiosulfat in 100 ccm Wasser und hierzu langsam eine Lösung von 20 g Sublimat in 200 g heißem Wasser gegeben. Man setzt wegen der leichten Koagulation der Gelatine durch Sublimat dem letzteren keine Gelatine zu, erhält aber trotzdem eine sehr feinkörnige Emulsion von hellbräunlichgrüner Farbe. Nach 1½ stündigem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur wird eine Lösung von 150 g Gelatine in 500 ccm Wasser zugegeben und nach dem Erstarren gewaschen.

Die Schweselquecksilberemulsion besitzt eine sehr geringe Lichtempsindlichkeit. Nach dreistündiger Belichtung in dissusem Tageslicht werden die Platten allerdings deutlich erkennbar dunkler und zeigen in der Aussicht eine viel mattere Schicht, geben aber bei chemischer Entwickelung mit Metolsoda wie Amidolsoda keine durchgreisende Reduktion, wenn auch eine erhebliche Dunkelsärbung. Mit alkalischem Amidol behandelt, wird auch der unbelichtete Teil der Quecksilbersulsidplatte ein wenig dunkler, die Emulsion "schleiert".

Die Substanz, welche die Dunkelfärbung bei chemischer Entwickelung des Schwefelquecksilbers verursacht, scheint kein metallisches Quecksilber zu sein, höchstens zu einem Teil aus solchem zu bestehen, da im Farmerschen Abschwächer auch nach stundenlanger Einwirkung nur eine geringere Hellerfärbung auftritt, während, wie in Absatz I erwähnt, die Negative auf Quecksilberemulsion in Farmerscher Lösung in kurzer Zeit vollkommen abgeschwächt werden.

<sup>1)</sup> Eders Handbuch der Phot. 1882, Bd. I, p. 2.

<sup>2)</sup> Ebenda, p. 15.

Die physikalische Entwickelung mit Metolsilber liefert einen starken Silberniederschlag auf der belichteten Quecksilbersulfidplatte, während der unbelichtete Teil unverändert bleibt.

Eine Fixierung der Schwefelquecksilberplatten gelingt weder in der für Schwefelsilber oben angegebenen Kombination von Cyankalium und Sulfit, noch in reinem Cyankalium; vielmehr führt das Cyankalium das Sulfid in eine tießschwarze Verbindung über.

## V. Oxyde des Silbers und des Quecksilbers.

Versucht man die Oxyde des Silbers und des Quecksilbers in Gelatine zu emulgieren, indem man der Lösung von Gelatine + Silbernitrat oder + Sublimat die theoretisch notwendige Menge Natronlauge zusetzt, so erhält man unvermeidlich eine totale Koagulation des Leimes.

Ich machte daher zunächst von der in Absatz I als gut be
fundenen Emulgierung in Gummiarabikum Gebrauch.

Zu einer Lösung von 100 g Gummiarabikum in 500 ccm Wasser wurde eine Lösung von 20 g Sublimat in 200 ccm heißem Wasser und dann portionenweise 60 ccm zehnprozentige Natronlauge, verdünnt mit 100 ccm Wasser bei 40 Grad beider Lösungen gegeben. Man erhält so eine hellbräunliche, ziemlich feinkörnige Emulsion von Quecksilberoxyd ohne flockige Ausscheidungen.

Ersetzt man in dieser Emulsion das Sublimat durch 20 g Silbernitrat und verwendet 50 ccm zehnprozentige Natronlauge, verdünnt mit 100 ccm Wasser, so erhält man das Silberoxyd in braunschwarzer, sehr feinkörniger Emulsion.

Setzt man nun zur Ermöglichung des Auswaschungs- und Gießprozesses diesen Oxydemulsionen Gelatinelösung zu, so tritt wiederum
totale Koagulation ein, ein Beweis, daß in dieser feinen Verteilung
auch das fertig gebildete, sehr schwer lösliche Silberoxyd und das
so gut wie unlösliche Quecksilberoxyd eine außerordentliche Gerbekraft besitzen.

Da sich also in Gelatine keine Emulsion der Oxyde des Silbers und des Quecksilbers herstellen ließ, versuchte ich es mit Kollodium. Es zeigte sich jedoch, daß sich auch in Kollodium keine Emulsion der Oxyde herstellen ließ, indem bei Zusatz der theoretisch erforderlichen Menge von alkoholischer Natronlauge zu dem in Kollodium gelösten Salze des Schmermetalls sich noch vor der vollständigen Emulgierung der Oxyde eine Einwirkung des Alkalis,

resp. des gebildeten emulgierten Oxydes auf das Pyroxylin vollzog, so daß dieses die Viskosität und Bindekraft in wenigen Augenblicken vollständig einbüßte.

### VI. Quecksilberoxydul.

Das Oxydul des Quecksilbers läßt sich im Gegensatz zum Oxyd leicht in Gelatine emulgieren, ohne daß eine Koagulation eintritt. Wegen der leichten Zersetzlichkeit des zu verwendenden Quecksilberoxydulnitrates in neutraler Lösung zu basischem Salz benutzte ich eine mit Salpetersäure versetzte Lösung des Salzes.

Zu 50 g Gelatine, gelöst in 500 ccm Wasser, wurden zunächst 50 ccm zehnprozentige Natronlauge und sodann portionenweise eine frisch bereitete Lösung von 10 g Quecksilberoxydulnitrat in 100 ccm Wasser + 3 ccm Salpetersäure, spez. Gew. 1,4, bei 40 Grad zugegeben. Es entsteht eine ziemlich feinkörnige Emulsion des Oxyduls von hellgrauer Farbe.

Nach zwölfstündigem Stehen bei Zimmertemperatur wurde die inzwischen erstarrte Emulsion wieder geschmolzen und nach Zusatz von 100 g Gelatine, gelöst in 400 ccm Wasser, zum Erstarren ausgegossen u. s. w.

Die Quecksilbergelatineplatten lassen sich mit naszierendem Silber ziemlich dicht entwickeln, doch ist es gleichgültig, ob man die Platten gar nicht oder lange belichtet hat; also dieselbe Erscheinung wie beim Schwefelsilber.

Metolsoda entwickelt schwach, Amidolsoda stärker; auch bei chemischer Entwickelung ist ein Unterschied der nicht belichteten Teile gegenüber kürzer oder länger belichteten nicht zu konstatieren.

(Eingegangen am 13. Februar 1903.)

# Über den Ursprung der Farbe bei organischen Stoffen.

Von Hugo Kauffmann.

Seit den letzten 30 Jahren hat sich die Zahl der gefärbten organischen Stoffe, nicht zum allerwenigsten durch den Einfluß der Farbstoffindustrie, ins Ungeheure vermehrt, und immer mehr, immer unwiderstehlicher drängte sich die Frage nach dem Ursprung der



Farbe aus. Im Folgenden soll eine übersichtliche Darstellung der wichtigsten Untersuchungen und der maßgebendsten Ansichten gegeben und diese beleuchtet werden. — Gleich zu Anfang sei bemerkt, daß ein Unterschied zwischen Farbe und Färbevermögen besteht 1) und daß dieser Unterschied scharf sestgehalten werden muß. Unter Färbevermögen versteht man diejenige Eigenschast von Stoffen, mit oder ohne Hülse von Beizen sich auf der vegetabilischen oder animalischen Faser sixieren zu lassen. Von dieser Eigenschaft, die offenbar mit der Frage nach dem Ursprung der Farbe in keinem Zusammenhang steht, kann hier die Rede nicht sein. Der Gegenstand dieser Zusammenstellung ist nur der rein physikalische Begriff der Farbe.

#### I. Das Spektrum gefärbter Stoffe.

Jeder gefärbte Stoff hat sein eigenes Absorptionsspektrum<sup>2</sup>), das wohl mit dem Spektrum chemisch nah verwandter Stoffe manchmal Ähnlichkeit haben kann, im allgemeinen aber verschieden ist von demjenigen aller anderen Stoffe. Die Feststellung des "Eigenspektrums" der Stoffe stößt insofern häufig auf Schwierigkeiten, als die Stoffe je nach den Aggregatzuständen meistens verschiedene Spektren aufweisen. Insbesondere in Lösungen treten wechselnde Spektren auf, die durch Assoziations- und Dissoziationserscheinungen, sowie durch chemische Umsetzungen des gelösten Stoffes mit dem Lösungsmittel bedingt sind. Die Kundt'sche Regel, daß die Absorptionsstreifen in Spektren gelöster Stoffe umso weiter nach Rot hinrücken, je stärker die Dispersion des Lösungsmittels für die Region des Absorptionsstreifens ist, bestätigt sich infolgedessen in sehr vielen Fällen nicht.

Aber auch bei festen Körpern ist die Angabe des wahren Spektrums häufig nicht ohne Weiteres möglich. Man denke nur an die polychroitischen Stoffe, die nach verschiedenen Richtungen wechselnde Absorptionsspektra geben. Ferner ist zu berücksichtigen, daß ein und derselbe Stoff in verschiedenen Krystallformen andere Farbe zeigen kann.

Welches ist nun das Eigenspektrum der Stoffe? Am reinsten dürfte das Eigenspektrum dann sein, wenn die Stoffe sich in gas-



<sup>1)</sup> Perkin, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 9, 950, 1876.

<sup>2)</sup> H. W. Vogel, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 11. 1363. 1562. 1878; James Moser, ebenda 11. 1416. 1878.

förmigem Zustand befinden, nicht nur deswegen, weil die obenerwähnten Umstände wegfallen, sondern auch, weil infolge der Abwesenheit der Kohäsion die Schwingungen der Moleküle weniger gehindert werden. 1) — Da jedoch die wenigsten Stoffe unzersetzt verdampfbar sind, so ist man genötigt, das Spektrum doch für einen anderen Aggregatzustand zu bestimmen. Um vergleichbare Resultate zu erhalten, muß man daher stets angeben, ob der Stoff in festem oder flüssigem Zustande, ob er in gelöstem und in welchem Lösungsmittel er zur Verwendung kam.

Physikalisch betrachtet, läuft die Aufgabe, Beziehungen zwischen Farbe und chemischer Zusammensetzung herauszufinden, daraut hinaus, ein gesetzmäßiges Auftreten der elektiven Absorption festzustellen. Farbe tritt dann auf, wenn die Absorption in den sichtbaren Teil des Spektrums fällt. Die Gesetzmäßigkeiten werden am leichtesten zu erkennen sein, wenn die Absorption sich nur auf einen einzigen Streifen beschränkt. Dies ist aber verhältnismäßig selten der Fall, weil meistens mehrere Streifen auftreten oder das Spektrum einseitig ausgelöscht wird.

Halten wir zunächst am einfachsten Falle von nur einem Absorptionsstreisen sest und betrachten die Farbänderungen, die beim Hereinrücken des Absorptionsstreisen vom Ultraviolett durch Violett bis zum Rot entstehen. Die komplementären Farbenpaare im Spektrum ordnen sich in der Reihensolge an:²)

Grüngelb
Gelb
Orange
Rot
Purpur

Das Vorrücken des Absorptionsstreifens bedingt also ein Übergehen der Farbe von Grüngelb auf Gelb, Orange, Rot zu Purpur und von da nach Violett über Indigo, Cyanblau, Blaugrün zu Grün. Ein solcher Farbübergang wird als Farbvertiefung bezeichnet, das Umgekehrte als Farberhöhung.<sup>3</sup>)

Vom chemischen Standpunkt aus ist die Frage zu beantworten, in welcher Weise der Bau des Moleküls zu ändern ist, um eine derartige Vertiefung der Farbe herbeizuführen.

<sup>1)</sup> H. W. Vogel, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 11. 1363. 1878; G. Krüss, Zeitschr. f. physik. Chem. 2. 335. 1888.

<sup>2)</sup> M. Schütze, Zeitschr. f. physik. Chem. 9. 111. 1892.

<sup>3)</sup> M. Schütze, Zeitschr. f. physik. Chem. 9. 114. 1892.

#### II. Chromophore und Auxochrome.

Besonders häufig ist das Auftreten von Farbe bei Benzolderivaten, und so ist es ganz natürlich, daß für diese Klasse zuerst Gesetzmäßigkeiten abgeleitet wurden. Witt 1) erkannte, daß zwischen Farbe und Substitution regelmäßige Beziehungen herrschen. Er wies dies zwar hauptsächlich für Farbstoffe nach; die aufgefundenen Gesetzmäßigkeiten lassen sich jedoch nicht nur auf die Farbstoffe, sondern größtenteils auch auf die Farbe überhaupt beziehen. Der Grundstock sehr vieler gefarbter Stoffe ist das Benzol oder ein anderer aromatischer Kohlenwasserstoff. Durch Substitution kann Farbe hervorgerusen werden. Tritt eine bestimmte Art von Gruppen, die Witt als Chromophore bezeichnet, in das Molekül ein, z. B. die Nitro-Gruppe (NO,), so entsteht mehr oder weniger starke Färbung, und die so gebildeten Stoffe heißen Chromogene. Führt man zu den Chromogenen noch eine zweite Art von Gruppen, die Auxochrome<sup>2</sup>) hinzu, z. B. die Amino-Gruppe (NH2), so wird die Farbe ausgesprochener, und es tritt eine Vertiefung derselben ein. So ist das Nitrobenzol C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>NO<sub>2</sub>, ein Chromogen mit dem Chromophor NO<sub>2</sub>, beinahe farblos, Nitranilin C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(NO<sub>2</sub>)(NH<sub>2</sub>) mit dem Auxochrom NH<sub>2</sub> gelb gefärbt.

Einige der wichtigsten Chromophore seien hier genannt: Die Keto-Gruppe (CO), die in den Anthrachinonfarbstoffen auftritt, die Azo-Gruppe (N<sub>2</sub>), die in den Azofarben vorhanden, ferner die Nitro-Gruppe (NO<sub>2</sub>), von der schon die Rede war.

Auxochrome sind die Amino- und die Hydroxyl-Gruppen (NH<sub>2</sub> und OH). Erstere hat einen größeren Einfluß wie letztere, und von ihr leiten sich durch Ersatz des Wasserstoffs durch Kohlenwasserstoffradikale noch eine größere Anzahl mehr oder weniger wirksamer Auxochrome ab. — Einen ähnlichen Einfluß auf die Farbe wie die Auxochrome besitzen die Kohlenwasserstoffradikale<sup>3</sup>); insbesondere die Anhäufung von Benzolringen wirkt farbvertiefend. So ist z. B. das Nitronaphthalin C<sub>10</sub>H<sub>7</sub>NO<sub>2</sub> gelb gefärbt, während das Nitrobenzol C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>NO<sub>2</sub> kaum Farbe zeigt.

Die Intensität der Färbung hängt von der Stellung der Auxo-

<sup>1)</sup> Otto N. Witt, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 9. 522. 1876.

<sup>2)</sup> Otto N. Witt. Ber. d. deutsch. chem. Ges. 21. 325. 1888; R. Nietzky, Chemie der organischen Farbstoffe. 1901. p. 14.

<sup>3)</sup> M. Schütze, Zeitschr. f. physik. Chem. 9. 118. 1892.

chrome zu den Chromophoren im Molekül ab; die ortho-Derivate sind stark, die meta- und para- dagegen schwächer gefärbt. 1)

Die Chromophore können sowohl ein- wie zweiwertig sein. Die einwertigen wie etwa die NO<sub>2</sub>-Gruppe können selbstverständlich nur an einem Benzolring hängen; die zweiwertigen wie die CO-Gruppe oder N<sub>2</sub>-Gruppe befinden sich zwischen zwei Kohlenwasserstoffradikalen und zwar meistens zwischen Benzolringen, z. B. im

$$C_6H_5-CO-C_6H_5$$
  $C_6H_4< \stackrel{CO}{<} > C_6H_4$   $C_6H_5-N-N-C_6H_5$  Benzophenon Antrachinon Azobenzol.

Zu den stärkst wirkenden Chromophoren gehört die Azo-Gruppe, dann folgen die Nitro- und die Keto-Gruppe, ferner die Gruppen —CH-N— und —SO<sub>2</sub>— u. s. w.

#### III. Chinoïde Stoffe.

Eine große Klasse von Stoffen, die sich zum Teil in die bis jetzt behandelten einreihen ließen, sind diejenigen mit chinoïder Struktur, also solche, die sich von Chinonen ableiten. Den Chinonen weist man keinen wahren Benzolring zu. Man unterscheidet zwei Klassen: para- und ortho-Chinone.

Die Chinone sind alle gelb bis orange gefarbt und zwar die o-Chinone unter vergleichbaren Umständen tiefer als die p-Verbindungen.<sup>2</sup>) Derivate dieser Stoffe, die dadurch entstanden sind, daß der Sauerstoff ersetzt wurde durch andere zweiwertige Gruppen, etwa durch NH, sind gleichfalls alle gefarbt. Allen diesen Stoffen ist eines der folgenden Skelette eigen:



- 1) H. E. Armstrong, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 9. 950, 1876.
- 2) H. E. Armstrong, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 27. 21. 1894.

Man bezeichnet deshalb ihre Struktur als eine chinoïde. Zu diesen chinoïden Körpern gehört eine große Anzahl sehr bekannter Farbstoffe: Anthrachinonfarbstoffe wie Alizarin und Purpurin; Triphenylmethanfarbstoffe wie Fuchsin und Rosolsäure; ferner die Eurhodine, Safranine und viele andere.

Ein Teil dieser Substanzen kann auch unter dem in II. dargelegten Gesichtspunkte betrachtet werden, z. B. die Anthrachinonderivate. Das Alizarin etwa

kann aufgefaßt werden als ein p-chinoïder Stoff, denn der mittlere seiner drei Ringe ist der Chinonring. Es kann aber auch angesehen werden als ein Benzolderivat, das sowohl durch Chromophore als auch durch Auxochrome substituiert wird. Die Auxochrome sind die Hydroxylgruppen, die Chromophore die beiden CO-Gruppen, und der Träger dieser Gruppen ist der Ring rechts.

Die chinoïden Stoffe erleiden durch Substitution eine ähnliche Änderung der Farbe wie die nicht chinoïden. Anhäufung von Kohlenwasserstoffradikalen, Einführung von Hydroxyl- und Amino-Gruppen vertieft die Farbe. Über diese chinoïden Stoffe ist von Kehrmann ¹) der Satz aufgestellt worden: Wird der mit der Chinongruppe verbundene Atomkomplex als Ganzes betrachtet positiver, so verschiebt sich die Färbung von Gelb nach Rot und Violett. Wird dieser Komplex dagegen negativer, so erfolgt Farbenwechsel in entgegengesetztem Sinn.

# IV. Gefärbte Kohlenwasserstoffe und gefärbte aliphatische Verbindungen.

Eine neue Wendung nimmt die Frage nach dem Ursprung der Farbe durch die Berücksichtigung von gefärbten Kohlenwasserstoffen, also von Verbindungen, die weder Chromophore und Auxochrome

<sup>1)</sup> Fr. Kehrmann, Chemiker-Ztg. 1890. 508.

enthalten, noch chinoïder Struktur sind. Einer derselben ist das längst bekannte Acenaphthylen,

das von goldgelber Farbe ist 1); ferner ist zu nennen das rote Dibiphenylenäthen 1):

$${}^{C_{\theta}H_{4}}_{\stackrel{}{C}_{\theta}H_{4}}\!\!>\!\!C^{-}C\!\!<\!\!{}^{C_{\theta}H_{4}}_{\stackrel{}{C}_{\theta}H_{4}}.$$

Das nahestehende Biphenyldiphenylenathen  $(C_6H_4)_2C = C(C_6H_5)_2$  ist in festem Zustande gelblich, in Lösungen intensiv zitronengelb gefärbt.<sup>2</sup>)

Ein neues Gebiet gefärbter Kohlenwasserstoffe erschloß Thiele.<sup>3</sup>) Durch Kondensation des Cyklopentadiëns mit Aldehyden und Ketonen erhielt er neue, bis dahin unbekannte Kohlenwassersoffe, die sich alle durch intensive leuchtende Färbung auszeichnen und die er daher Fulvene nannte. Das Methylphenylfulven z. B. ist ein Öl von der Farbe einer Chromsäurelösung; das Diphenylfulven ist ein Stoff, der in tiefroten Prismen krystallisiert.

Gelb gefärbt ist auch das Benzalfluoren.<sup>4</sup>) — Man könnte in diesen Stoffen überall die Gegenwart einer chromophoren Gruppe annehmen. Die ihnen allen gemeinsame Atomgruppierung:

wäre dann als eine solche anzusehen.5)

Zu den Fulvenen gehören auch Stoffe, die, frei von Benzolringen, rein aliphatischer Natur sind. Sie sind ebenfalls noch intensiv gefärbt, z. B. das Dimethylfulven  $C_4H_4>C\_C<(CH_3)_2$ , das ein leuchtend orange gefärbtes Öl darstellt.

Die Fulvene führen hinüber zu anderen aliphatischen gefärbten

<sup>1)</sup> C. Graebe, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 26. 2354. 1893.

<sup>2)</sup> H. Klinger u. C. Lonnes, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 29. 739. 1896.

<sup>3)</sup> J. Thiele, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 33. 666. 1900.

<sup>4)</sup> J. Thiele, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 33. 852. 1900.

<sup>5)</sup> C. Graebe, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 26. 2354. 1893.

Verbindungen. Zu nennen sind in erster Linie die α-Diketone, als deren Vertreter das Diacetyl CH<sub>3</sub>·CO·CO·CH<sub>3</sub>, eine gelbe Flüssigkeit, angeführt sei. Die CO-Gruppe entfaltet in dieses Stoffen ihre chromophore Wirkung, ähnlich wie in denen der aromatischen Reihe. Wesentlich für das Zustandekommen der Farbe ist, daß zwei CO-Gruppen vorhanden sind — eine einzige genügt nicht, Aceton CH<sub>3</sub>·CO·CH<sub>3</sub> ist farblos — und ferner, daß diese beiden Gruppen direkt, ohne ein anderes zwischenständiges Atom, miteinander verkettet sind, — Acetylaceton CH<sub>3</sub>·CO·CH<sub>2</sub>·CO·CH<sub>3</sub> und Acetonylaceton CH<sub>3</sub>·CO·C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>·CO·CH<sub>3</sub> zeigen keine Farbe.

Eine der ebenerwähnten nahestehende chromophore Gruppe ensteht, wenn eine CO-Gruppe sich mit einer doppelten Bindung vereint. Dieses Chromophor > C = CH · CO = bedingt, wie Wallach 1) darlegte, daß Stoffe wie Mesityloxyd und Pulegon violette Strahlen absorbieren und gelbstichig erscheinen. Durch nochmaliges Anhängen einer Doppelbindung wird die Gruppe

gebildet, die schon deutlich gelbe Farbe hervorruft, also ein kräftigeres Chromophor ist.

Wenn auch die Zahl der gefärbten aliphatischen Verbindungen eine geringe ist, so kann doch kein Zweisel herrschen, daß zum Austreten von Farbe die Gegenwart eines Benzolringes nicht unumgänglich notwendig ist. Allerdings ist zuzugeben nicht bloß, daß die Zahl der gefärbten Benzolderivate viel größer ist, sondern auch, daß bei diesen die Farbe in unendlich mannigsaltigeren Abstusungen austritt. Die chromophoren Gruppen kommen eben erst in Verbindung mit Benzolringen zur vollen Entsaltung ihrer Wirkung.

## V. Chinoïde Struktur als Ursprung der Farbe.

Graebe und Liebermann waren die ersten, die auf einen Zusammmenhang zwischen Konstitution und Farbe der organischen Verbindungen aufmerksam machten.<sup>2</sup>) Aus der Tatsache, daß die gesärbten Stoffe sich reduzieren lassen und Wasserstoff aufnehmen, schlossen sie, daß die Atome inniger aneinandergelagert sind als zum Zusammenhalt des Moleküls notwendig ist. Sie wiesen ins-

<sup>1)</sup> O. Wallach, Nachr. d. k. Ges. d. Wiss, zu Göttingen. Mathem.-physik. Klasse. 1896. Heft 4. 1-5.

<sup>2)</sup> C. Graebe u. C. Liebermann, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1. 106, 1868.

besonders auf des Verhalten der Chinone hin, welche durch die Wasserstoffaufnahme ihre gelbe Farbe verlieren und in die farblosen Hydrochinone übergehen.

In dem Maße, wie die Farbenchemie voranschritt und die Aufklärung der Konstitution vieler Farbstoffe gelang, häuften sich die Kenntnisse über Beziehungen zwischen Konstitution und Farbe. Es entstanden die oben dargelegten Begriffe Chromophor, Chromogen, Auxochrom. Einen tiefen Einblick gewann man, als sich sehr viele Farbstoffe, z. B. die Triphenylmethanfarbstoffe, die Indophenole, das Methylenblau, die Safranine, Eurhodine und viele andere als Abkömmlinge der Chinone, also als chinoïde Stoffe entpuppten, und allmählich entwickelte sich mehr und mehr die Ansicht heraus, die Farbe der Benzolderivate sei überhaupt in allen Fällen nur durch die chinoïde Struktur bedingt.

Einer der Hauptvertreter dieser Richtung ist Armstrong, 1) der soweit ging, in gefärbten Stoffen auch dann chinoïde Struktur vorauszusetzen, selbst wenn keine chemischen Anzeichen dafür vorlagen. So schrieb er z. B. auch dem Dioxyterephthalsäureester eine chinoïde Formel zu, die von v. Baeyer bestritten wird, der diese Substanz als wahres Benzolderivat ansieht.2) Armstrong sah sich zur Unterstützung seiner Ansicht genötigt, die Hypothese der "isodynamischen" Umlagerung zur Hilfe zu nehmen. Er nimmt an, daß, wenn farblose Benzolderivate bei einem Wechsel des Aggregatzustandes oder bei der Salzbildung sich farben, der gewöhnliche Benzolring in den chinoïden Ring übergeht und bezeichnet eben diesen Übergang als isodynamische Umlagerung. — Doch schon bei ganz einfachen Stoffen, den Nitrophenolen, gerät er in Widerspruch mit den Tatsachen. Bei den o- und p-Nitrophenolen stößt seine Erklärungsweise auf keine Schwierigkeit, denn für beide Stoffe ist eine chinoïde Struktur möglich, nämlich:

Das o-Nitrophenol ist gelb, wäre also chinoïd; das p-Nitrophenol ist weiß und nicht chinoïd, geht aber bei der Salzbildung mit Basen



<sup>1)</sup> H. E. Armstrong, Proc. Chem. Soc. 1892, 103, 143, 189, 194; 1893, 52, 55, 63, 206.

<sup>2)</sup> A. Baeyer, Ann. d. Chemic. 245, 189, 1888.

in gelbe, also chinoïde Stoffe über. Beim m-Nitrophenol indessen versagt diese Erklärung, denn für diesen Stoff kann man sich keine chinoïde Formel zurechtlegen. Färbung dürfte demnach für das m-Nitrophenol und seine Salze nicht zu erwarten sein. Es ist aber auch Armstrong nicht gelungen, diese Stoffe in ungefärbtem Zustand herzustellen. Bei vielen anderen nahm er zur Unterstützung seiner Ansicht Formeln an, die mit den chemischen Erfahrungen nicht in Einklang stehen, z. B. beim Azobenzol.

#### VI. Moderne Auffassung über den Ursprung der Farbe.

Zusammenfassend muß man sich dahin äußern, daß die Gegenwart eines chinoïden Ringes zweifellos Farbe hervorruft, daß aber angesichts der Tatsache, daß auch nicht chinoïde Stoffe ganz sicher gefärbt sein können, die Frage nach dem Ursprung der Farbe nicht beantwortet ist. Im chinoïden Ring treffen eben gerade solche Umstände zusammen, die Farbe hervorrufen; welches aber diese Umstände sind, ist noch zu erforschen.

Einen Fingerzeig bieten uns die gefärbten Stoffe der aliphatischen Reihe, bei denen sicher, mangels eines Benzolringes, eine chinoïde Struktur ausgeschlossen ist. Stellt man diejenigen Gruppen, die in der aliphatischen Reihe Farbe hervorrufen, zusammen, also:

und nimmt die Fulvene hinzu, so sieht man, daß das einzige Gemeinsame in ihrer Struktur nur allein das mehrfache Auftreten von Doppelbindungen ist. Von v. Kostanecki sind noch mehrere derartige chromophore Gruppen zusammengestellt worden, 1) die alle aufs Unzweideutigste zeigen, daß die Gegenwart mehrerer Doppelbindungen an der Farbe schuld ist.

Indessen ist nicht allein die bloße Gegenwart mehrerer Doppelbindungen verantwortlich, sondern unumgänglich notwendig ist noch

<sup>2)</sup> R. Haller u. St. v. Kostanecki, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 30. 2047. 1897.

die möglichst nahe Aneinanderlagerung der Doppelbindungen. Die dichteste Anhäufung findet sich bei den Chinonen:

und daher darf es nicht wunder nehmen, daß gerade diese Stoffe sich besonders durch Färbung auszeichnen.¹)

Doppelbindungen zwischen Kohlenstoff-Atomen allein schon können, wenn sie in größerer Anzahl und dichtester Anhäufung vorliegen, Farbe erzeugen. Als Beispiel dienen die Fulvene.

Ist die Anlagerung weniger dicht, so tritt die Farbe zurück oder verschwindet ganz. Das zeigt sich bei den drei Stoffen: Dibiphenylenäthen ist rot und hat die dichteste Anordnung; Diphenyldiphenylenäthen ist gelb und hat eine weniger dichte; Tetraphenyläthylen ist farblos und die Anhäufung ist am wenigsten dicht.

Wie bereits dargelegt, entfalten die Chromophore dann am kräftigsten ihre Wirkung, wenn sie an einem Benzolring hängen. Die Erklärung dieser Tatsache gelingt unter dem gleichen Gesichtspunkte. Alle Chromophore sind Gruppen, die mehrfache Bindungen erhalten. Setzt man für den Benzolring die Kékulésche Formel voraus, so haben wir in den gefarbten aromatischen Stoffen Verbindungen, die eine große Anzahl sehr dicht gelagerter Doppelbindungen enthalten, z. B. im Azobenzol:

Noch eine Frage ist bezüglich der sich aus einem Chromophor und einem Benzolring aufbauenden Chromogene zu beantworten:

1) R. Haller u. St. v. Kostanecki, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 30. 2949. 1897.

Wieso kommt es, daß die Auxochrome farbvertiefend wirken? — Dies erklärt sich sehr leicht durch die Theorie der Zustände im Ringsystem der Benzolderivate.¹) Dieses System kann in mehreren Zuständen, die kontinuierlich ineinander übergehen, austreten. Von den Zuständen sind drei als Grenzzustände herauszugreisen, und der mittlere derselben läßt sich durch die Kékulésche Formel ausdrücken. Die beiden anderen sind Extreme, deren eines erreicht wird, wenn nur Chromophore vorhanden sind, deren anderes erreicht wird, wenn nur Auxochrome da sind.²) Der mittlere Zustand, der, wie seine Formel lehrt, das Maximum an Doppelbindungen enthält, wird also dann eintreten, wenn sowohl Chromophore wie Auxochrome zugegen sind.

Zieht man zum Schluß die Untersuchungen der letzten 30 Jahre zusammensassend in Betracht, so ist das Ergebnis, daß der Ursprung der Farbe in der dichten Anhäusung mehrerer Doppelbindungen zu suchen ist.

(Eingegangen am 15. April 1903.)

# Über die Herstellung und die entwickelnden Eigenschaften des Metochinons, eine Verbindung des Methylparamidophenols (Metol) mit dem Hydrochinon.

Von A. und L. Lumière und A. Seyewetz.

Das unter dem Namen "Metol"<sup>3</sup>) in den Handel eingeführte schwefelsaure Methylparamidophenol kann bekanntlich mit dem Hydrochinon vereinigt werden und ergibt dann einen Entwickler, der Eigenschaften besitzt, die die beiden Entwicklersubstanzen einzeln verwendet nicht besitzen.

Wir versuchten nun, ob diese neuen Eigenschaften vielleicht der Bildung einer wirklichen Verbindung der beiden Substanzen,

<sup>1)</sup> H. Kauffmann, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 33. 1725. 1900; 34. 682. 1901; 35. 3668. 1902; 36. 561. 1903.

<sup>2)</sup> H. Kauffmann, Zeitschr. f. Farben- u. Textil-Chemie. II. 109. 1903.

<sup>3)</sup> Benennung, die von Hauff & Co. in Feuerbach erfunden wurde.

von denen das Hydrochinon einen ausgesprochenen sauren, das Metol jedoch einen basischen Charakter besitzt, zugeschrieben werden könnten. Unsere Vermutung wurde durch die Praxis bestätigt, da es uns gelang, eine genau definierte Verbindung der beiden Substanzen zu isolieren.

Herstellung der Verbindung. Man mischt gesättigte, wässerige Lösungen von Metol und Hydrochinon in dem Verhältnis, daß auf 2 Metolmoleküle I Hydrochinonmolekül kommt. Dann wird die Mischung mit wasserfreiem Natriumsulfit gesättigt. Nach kurzer Zeit bildet sich ein reichlicher, glänzender und schuppenförmigen Niederschlag von weißer Farbe, der bei 135° ohne Zersetzung schmilzt. Der Schmelzpunkt dieses Niederschlages ist ganz bedeutend verschieden von dem des Hydrochinons (169°) und dem des Metols (87°). Diese neue Verbindung ist löslich in kaltem Wasser. Wasser von 15° löst 1°/0 der Substanz; warmes Wasser löst größere Mengen (10°/0 bei 100°). Die Substanz krystallisiert leicht beim Erkalten der heißen gesättigten Lösung aus. Sie ist sehr löslich in kaltem Alkohol (20°/0 bei 15°), wenig löslich dagegen in kaltem Benzol, Äther und Chloroform.

Aceton ist das beste Lösungsmittel für das Metochinon: 100 ccm Aceton lösen bei gewöhnlicher Temperatur 35 % der Substanz 1). Erhitzt man das Metochinon mit verdünnten Säurelösungen, so spaltet sich die Verbindung in Hydrochinon und in das Salz des Methylparamidophenols, das der angewandten Säure entspricht. Diese Eigenschaft ermöglicht eine Bestimmung der Zusammensetzung der Substanz und liefert zu gleicher Zeit den Beweis, daß sie zwei Moleküle Metol auf ein Molekül Hydrochinon enthält. Diese Zusammensetzung wird noch bestätigt durch die Menge des Ertrages an reiner Substanz, die man bei der Bereitung erhält.

Theorie der Reaktion. Man kann annehmen, daß das Natriumsulfat auf das schwefelsaure Methylparamidophenol (Metol) als Alkali einwirkt und es, unter in Freiheitsetzung der Metallbase, nach folgender Gleichung zersetzt:

$$\begin{array}{lll} C_6H_4 {<} & NH(CH_3)(SO_4H_9)_2 \\ OH & + SO_3Na_2 = {}^1_{/2}SO_4Na_2 + SO_3IINa + C_6H_4 {<} & NH(CH_3) \\ Metol (Sulfat) & Natrium sulfit & Natrium bisulfit & Metol (Base) \end{array}$$

Die Metallbase vereinigt sich nach Maßgabe ihrer Bildung mit



Diese Eigenschaft wurde von uns dazu benutzt, sehr konzentrierte Entwicklerlösungen herzustellen.

dem Hydrochinon und ergibt leicht mit ihm ein wirkliches Salz, dem man folgende Strukturformel geben kann:

$$\begin{array}{l} C_{6}H_{4} < \stackrel{OH_{(1)}}{NH(CH_{3})_{(4)}} \cdot OH_{(1)} \\ C_{6}H_{4} < \stackrel{NH(CH_{3})_{(4)}}{OH_{(1)}} \cdot OH_{(4)} > C_{6}H_{4}. \end{array}$$

Diese Verbindung ist nur wenig löslich in gesättigter Natriumsulfitlösung. Die Leichtigkeit, mit der durch Einwirkung von verdünnten Säuren die ursprünglichen Substanzen sich aus der Verbindung wieder zurückbilden, läßt darauf schließen, daß die Reaktion
ohne Wasseraustritt stattgefunden hat. Das Hydrochinon ersetzte
demnach einfach die Schwefelsäure des schwefelsauren Methylparamidophenols. Wir haben dieser neuen Verbindung den Namen

Metochinon" gegeben.

# Photographische Eigenschaften des Metochinons.

#### a) Entwickeln von Platten.

 Entwicklung mit Natriumsulfit ohne Zugabe von Alkalien.

Das Metochinon besitzt hochinteressante, entwickelnde Eigenschaften, die weder das Metol, noch das Hydrochinon, noch eine Kombination der beiden Substanzen besitzt. Metochinon mit Natriumsulfit allein entwickelt das latente Bild der photographischen Platte geradeso wie das salzsaure Diamidophenol. Seine entwickelnde Wirkung bei alleiniger Gegenwart von Natriumsulfit ist langsamer als die des Diamidophenols (ungefähr zweimal langsamer); das Metochinon ergibt jedoch dieselbe Deckung in dem Lichten und dieselbe Transparens der Schatten wie das Diamidophenol.

Durch das Studium des Einflusses der Sulfitmenge einerseits, der Menge der entwickelnden Substanz andererseits haben wir die unter diesen Umständen beste Entwicklervorschrift feststellen können.

Die unserer Ansicht nach beste Normalvorschrift ist die folgende:

Wasser . . . . . . 1000 g Metochinon . . . . . 9 " Wasserfreies Natriumsulfit 60 "¹

Die Lösung ist farblos und hält sich in gut verschlossenen Flaschen ohne die geringste Zersetzung. In angebrochenen Flaschen

Zeitschr. f. wiss. Phot. 1.

<sup>1)</sup> Man löst zuerst das Metochinon im Wasser auf und fügt dann erst das Natriumsulfat hinzu.

färbt sich die Lösung nur sehr langsam. Die Färbung wird erst nach mehreren Monaten deutlich sichtbar, ohne jedoch der entwickelnden Eigenschaft der Lösung Abbruch zu tun. Während der Entwicklung färbt sich die Lösung nicht und kann der Entwickler, ohne besondere Vorsichtsmaßregeln, für weiteren Gebrauch aufbewahrt werden. Der Entwickler kann, ohne daß sich die Lösung merklich färbt, bis zur Erschöpfung verwendet werden. Er färbt außerdem die Finger nicht, wahrscheinlich infolge seiner Nichtoxydierbarkeit an der Luft.

#### 2. Entwicklung mit kohlensauren Alkalien.

Das Metochinon ist bis jetzt die einzige Entwicklungssubstanz, die nach Belieben mit oder ohne Alkalizusatz verwendet werden kann, ohne daß dieser Zusatz ein Schleiern der Platten verursacht. Der Zusatz von kohlensauren Alkalien verstärkt ganz bedeutend die reduzierende Wirkung der Metochinonlösung. Bei Zugabe von  $1^{0}/_{0}$  Natriumkarbonat wird die Wirkung schon sehr beschleunigt und bei Zugabe von  $2^{0}/_{0}$  erhält man das Maximum der Beschleunigung. Bei Gegenwart von Natriumkarbonat ist die Schnelligkeit der Entwicklung ungefähr  $2^{1}/_{2}$  mal so groß als die der Lösung ohne Alkali. Kaliumkarbonat wirkt wie Natriumkarbonat.

Das so erhaltene Negativ ist weniger klar als das durch alleinige Zugabe von Natriumsulfit hergestellte; es ist jedoch kräftiger als letzteres. Für unterexponierte Platten ist die Zugabe von kohlensauren Alkalien zum Entwickler sehr zu empfehlen und kann ein solcher Entwickler bis zur Erschöpfung verwendet werden. Nach unseren Versuchen ist folgendes Rezept eines Normalentwicklers mit Natriumkarbonatzugabe das beste:

Wasser				1000 g
Metochinon				9 "
Natriumkarbonat .				10 "
Wasserfreies Natriun	ns	ulfi	t	60

# 3. Verwendung von Aceton.

Die große Löslichkeit des Metochinons in Aceton empfiehlt letzteres ganz besonders als Ersatz der Alkalien bei Bereitung des Metochinonentwicklers. Für die Präparation eines solchen Aceton enthaltenden Entwicklers kann man zwei Wege einschlagen: 1. eine gesättigte Lösung des Metochinons in Aceton (Löslichkeit 35 g

in 100 ccm Aceton) herstellen, etwas von dieser Lösung in ein entsprechendes Volumen Sulfitlösung zugeben, oder 2. das Aceton mit dem gewöhnlichen sulfithaltigen Entwickler mischen. Die Menge des Acetons hängt natürlich von der gewünschten Energie des Entwicklers ab.

Selbst eine geringe Acetonzugabe hat schon eine sehr merkbare Wirkung. Die reduzierende Wirkung nimmt der Acetonmenge bis 5 ccm Aceton auf 100 ccm der Entwicklerlösung zu.

Wir geben in folgendem zwei Vorschriften für Normalentwickler: die eine bei Anwendung des mit Metochinon gesättigten Acetons, die andere bei Zugabe von Aceton zum gewöhnlichen Entwickler.

I.	In Aceton ge	30 g										
	Wasser											1000 "
	Wasserfreies Natriumsulfit											60 "
2.	Wasser											1000 "
	Metochinon											9 "
	Natriumsulfit											60 "
	Aceton											3 ccm

# 4. Entwicklung mit Ätzalkalien.

Dieser merkwürdige Entwickler kann ohne Schleierbildung nicht bloß mit Alkalikarbonaten verwendet werden, sondern man kann ihm auch Ätzalkalien zugeben, wodurch seine Wirkung sehr viel energischer wird. Bei Zugabe von 0,5 g Ätzlithium zu 100 ccm Normalentwickler ist die Entwicklung ungefähr zweimal so rasch beendigt als bei Anwendung von Natriumkarbonat und fünfmal so rasch als bei der von Natriumsulfit allein. Erhöht man die Ätzlithiummenge auf I g, so erhält man das Maximum der Wirkung. Der so dargestellte Entwickler ist äußerst energisch und kann mit Vorteil für unterexponierte Platten angewendet werden.

# 5. Anwendung des Formosulfits.

Wie bekannt, ersetzt das Formosulfit<sup>2</sup>) zu gleicher Zeit das Alkali und das Alkalisulfit. Mit dem neuen Entwickler ergibt das Formosulfit ausgezeichnete Resultate.

t) Die Lösung des Metochinons in Aceton muß in gut verschlossenen Flaschen aufbewahrt werden, da sie an der Luft langsam Sauerstoff absorbiert und sich braun färbt.

<sup>2)</sup> S. das Referat hierüber S. 77 dieses Heftes.

Die nach unseren Versuchen beste Vorschrift ist die folgende:

Wasser . . . 1000 g Metochinon . . 9 ,, Formosulfit . . 20 ,,

In bezug auf die Entwicklungsenergie verhält sich das Formosulfit dem Metochinon gegenüber wie die Alkalikarbonate, während es mit anderen Entwicklern, mit dem Hydrochinon z. B., gebraucht, wie die Ätzalkalien wirkt.

#### 6. Anwendung von Bromkalium.

Metochinonentwickler ist sehr empfindlich gegen Bromkalium. Schon bei Zugabe von 3 ccm einer 10% jegen Bromkaliumlösung zu 100 ccm des Entwicklers wird eine verzögernde Wirkung sehr fühlbar. Diese Empfindlichkeit des Metochinons Bromkalium gegenüber gestattet die erfolgreiche Entwicklung überexponierter Platten.

#### b) Entwicklung der Papiere.

Die hervorragende Eigenschaft des Metochinons, sehr empfindich für die Wirkung kleiner Alkalimengen zu sein, ohne das seine Lösung sich merklich färbt, empfiehlt es ganz besonders zur Entwicklung von Bromsilbergelatinepapieren.

Bei alleiniger Gegenwart von Natriumsulfit und unter Anwendung der von uns zur Plattenentwicklung adoptierten Normalvorschriften ergibt Metochinon intensive Schwärzen, beinahe wie die mit Diamidophenol erhaltenen, und sehr reine Weißen. Die Zugabe einer kleinen Dose Alkali zum Entwickler schadet der Reinheit des Lichtes in keiner Weise, verstärkt dagegen die Kraft der Schwärzen. Letztere werden jetzt kräftiger als die mit Diamidophenol erzielten.

Wir schlagen folgende Zusammensetzung des Entwicklers zur Hervorrufung von Bromsilberpapieren vor:

Wasser			•		•					1000	g
Metochino	n									9	,,
Wasserfrei											
Wasserfrei	es	N	atri	um	ka	rbo	nat			10	99
Bromkaliumlösung (zehnprozentig)										10	ccm.

Das Natriumsulfit und das Karbonat können vorteilhaft auch durch Formosulfit ersetzt werden. Die Vorschrift ist dann die folgende:

Wasser . . 1000 g
Metochinon . 9 ,,
Formosulfit . 60 ,,

Mit diesem Entwickler erhält man die gleichen Resultate wie die mit dem oben angegebenen Natriumkarbonat enthaltenden. Metochinon ist folglich auch für die Entwicklung von Bromsilberpapieren hochwichtig.

## Schlußfolgerungen.

Wie aus dem Gesagten hervorgeht, ist Metochinon ein neuer, sehr interessanter Entwickler für Platten und Bromsilberpapiere. Es vermehrt nicht nur die bis jetzt sehr beschränkte Zahl der ohne Alkali wirkenden Entwickler, die den großen Vorzug besitzen, die Gelatine nicht anzugreisen, sondern es hat außerdem auch noch folgende, bis heute mit den übrigen Entwicklern noch nicht erreichte Eigenschaften:

- I. Die Lösungen, selbst unverschlossen, lassen sich ohne merkliche Veränderung aufbewahren.
- 2. Man kann in demselben Entwickler bis zur vollständigen Erschöpfung eine große Zahl von Platten entwickeln.
- 3. Man kann die Energie des Entwicklers je nach Belieben durch Zufügen von Alkalikarbonaten, Ätzalkalien oder noch besser durch Zufügen von Formosulfit verstärken, ohne Schleierbildung befürchten zu müssen. Diese Eigenschaft macht den Entwickler sehr abstirmbar.
- 4. Der Entwickler ist empfindlich gegen Bromkalium, wodurch er sich zur Entwicklung überexponierter Platten eignet.

(Eingegangen am 12. April 1903.)

#### Referate.

#### Theorie photographischer Prozesse.

A. und L. Lumière und Seyewetz. Über die Anwendung des Trioxymethylens als Ersatz des Alkalis bei der Entwicklung. (Phot. Corr. 1903. 128—130; 181—186.)

Aldehyde und Ketone lassen sich, wie die Verss, schon früher gezeigt haben, bei Gegenwart von Natriumsulsit in vielen Entwicklern an Stelle des Alkalis verwenden. Am zweckmäßigsten stellt man ein Pulver aus Trioxymethylen und wasserfreiem Natriumsulsit im Verhältnis 3:100 her,

welches von den Verff. als Formosulfit bezeichnet wird; auch kann man eine konzentrierte Vorratslösung desselben bereiten. Der aldehydhaltige Entwickler hat den Vorzug, die Gelatineschicht unlöslich und widerstandsfähiger zu machen. Das Trioxymethylen kann ferner in Ton- und Fixierbädern für Papiere mit Vorteil an Stelle von Alaun Verwendung finden. Auf die theoretischen und experimentellen Versuche der Verff., die Wirkung des Trioxymethylens zu erklären, kann an dieser Stelle nicht näher eingegangen werden. (Vgl. hierzu auch die Abhandlung der genannten Autoren im vorliegenden Heft.)

K. Schaum.

### A. Reiss. Über die Wirkung von Metallsalzen auf das latente Bild. (Arch. de Génève. 15. 88/89. 1903.)

Verf. hat früher gefunden, daß Merkurichlorid das latente Bild zerstört (wie alle Oxydationsmittel, Ref.) und daß auf der mit Sublimat behandelten Platte eine zweite Aufnahme möglich ist, wobei sehr kräftige Bilder entstehen; die Empfindlichkeit der Platte ist allerdings bedeutend herabgesetzt. Jetzt findet der Verf., daß Kupfersulfatlösung ebenso wirkt; die Empfindlichkeit ist weniger vermindert, aber Schleier ist bei der zweiten Belichtung unvermeidlich. 1% ige Urannitratlösung schwächt das latente Bild in 10 Minuten und zerstört es in 30—40 Minuten; die Bilder werden bei der zweiten Exposition kräftig, doch nicht so dicht, wie bei der Behandlung mit Sublimat. Eisensulfat zeigte keinen Einfluß.

#### Preislisten.

## Otto Töpfer & Sohn, Potsdam. Liste Nr. 33.

Refraktoren, Teleskope, Spektographen, Heliostate, Photometer, Sensitometer, photographische Reproduktions- und Registrierapparate, Mikroskope u. s. w.

# Carl Zeiss, Jena. Neues Stereoskop, Stereodiapositivbilder, Stereomikrometer. 1903.

Enthält die Beschreibung der Pulfrichschen Probetafel für stereoskopisches Sehen, eines telestereoskopischen Landschaftsbildes, der Saturnaufnahme Wolfs, eines Dolomitenbildes des Frh. v. Hübl und einer Mondaufnahme (Preis als Diapositiv je 7,50 Mk.). Ferner ein Helmholtzsches Stereoskop, bei dem die Linsen auf größte Sehschärfe des Beobachters einstellbar sind (40 Mk.) und ein Stereomikrometer (40 Mk.) für Demonstrationszwecke. So lange Vorrat, werden Papierkopien der oben genannten Bilder gratis abgegeben.

Für die Redaktion verantwortlich: Dr. E. ENGLISCH in Stuttgart.

# Zeitschrift für wissenschaftliche Photographie, Photophysik und Photochemie

I. Band. 1903. Heft 3.

### Die radioaktiven Stoffe nach dem gegenwärtigen Stande der Forschung.

Von K. A. Hofmann.

Als einfaches und bequemes Mittel zum Nachweis strahlender Energie wurde die photographische Platte seit vielen Dezennien von Gelehrten und Laien benützt, um streng wissenschaftliche Probleme zu lösen, oder in mysteriöse Geheimnisse einzudringen. suchen der letztgenannten Art regte insbesondere die Odtheorie Reichenbachs an und gar oft glaubte man, das vermutete, alldurchdringende Etwas in seinen photographischen Wirkungen nachgewiesen zu haben. So wurde die Tatsache, daß Metalle, insbesondere die stark elektropositiven, wie Zink, Kadmium etc. im Dunkeln nach längerem Verweilen in nächster Nähe der empfindlichen Halogensilberschicht beim Entwickeln auf dieser wie durch Strahlung abgebildet erscheinen, als Bestätigung der Odlehre aufgefaßt. Aber Russel<sup>1</sup>) führte diese und damit verwandte Erscheinungen auf die Bildung von Wasserstoffsuperoxyd zurück, das als Nebel oder Dampf von den Metallen auf die Platte gelangt und diese reduzierend schwärzt oder für die nachfolgende Entwicklung disponiert; wobei also chemische Vorgänge verbunden mit stofflicher Übertragung hier und in ähnlichen Fällen den scheinbaren Belichtungseffekt<sup>2</sup>) hervorbringen. Die Fähigkeit, nach Ausschluß von fremdem Licht bei gewöhnlicher Temperatur Strahlen auszusenden, ist, wie die Summe der neueren Forschungen ergibt, keineswegs eine Eigenschaft der Metalle und ist überhaupt viel seltener, als Reichenbach und die Okkultisten annahmen. Sieht man von den Systemen ab, in denen die Zufuhr von äußerer Energie, wie Wärme, Elektrizität oder mechanische Energie (Tribolumineszenz) die Lichtentwicklung

7

<sup>1)</sup> Proc. roy. soc. 64. 409. 1899.

<sup>2)</sup> Siehe aber die interessanten Versuche von L. Graetz, Ann. d. Physik 4. 9. P. 1100. 1902.

bewirkt, so beschränkt sich das Gebiet der bis vor kurzem bekannten, im Dunkeln leuchtenden leblosen Materien auf die Phosphore. Unter diesen vermögen einige, wie der gelbe krystallinische Phosphor, die Energie der an oder in ihnen sich abspielenden chemischen Prozesse teilweise in Licht umzusetzen, während andere die Energie des Lichtes oder der Kathodenstrahlen aufnehmen und nachträglich wieder aussenden können. Hierher gehören insbesondere die Sulfide der alkalischen Erden, also Calcium-, Strontium- und Baryumsulfid, die nach Zusatz von etwas Kalium- und Natriumchlorid sowie von Spuren der Schwermetalle Wismut, Mangan oder Kupfer bei hoher Glühhitze dargestellt als Leuchtfarben genügend bekannt sind. Ihnen nahe steht das gleichfalls bei hoher Temperatur bereitete, anscheinend reine hexagonale Schwefelzink, die Sidotsche Blende.

In allen diesen hier erwähnten Fällen kennt man die als primäre Quelle der Strahlung wirkende Energie und man weiß auch, daß geringfügige Änderungen der stofflichen Zusammensetzung oder der äußeren Bedingungen den Lichteffekt vernichten.

Ganz anders verhalten sich dagegen die in neuester Zeit entdeckten radioaktiven Substanzen. Diese senden fast unabhängig von der jeweiligen Verbindungsform und unbeeinflußt von der Temperatur dauernd strahlende Energie aus, deren Herkunft auch gegenwärtig noch unbekannt ist.

Die als Radioaktivität bezeichnete Eigenart dieser Stoffe charakterisiert sich durch höchst auffällige (den Phosphoren fremde) Wirkungen, die mit denen der Kathoden- und Röntgenstrahlen große Ähnlichkeit haben. So wird die elektrische Leitfähigkeit der umgebenden Lust erhöht, die photographische Platte auch durch lichtdichte Medien hindurch geschwärzt oder für den Entwickler disponiert und eine Reihe von Stoffen, wie z. B. Baryumplatincyanür, Sidotsche Blende, Diamant, Urankaliumsulfat, Fluorcalcium zu sichtbarem Leuchten erregt.

Die Radioaktivität hat ferner die sehr bemerkenswerte Eigenschaft, von ihren primären Trägern (den radioaktiven Stoffen im engern Sinne des Wortes) aus alle in der Nähe befindlichen Dinge im gleichen Sinne wirksam zu machen: zu induzieren; aber diese Induktion kann mit der durch ein elektrisches Potential hervorgebrachten nicht verglichen werden, sondern sie wird allem Anscheine nach durch den Übergang materieller Teilchen feinster Art vermittelt. Überhaupt kommt man mehr und mehr zu der Ansicht, daß die Fernwirkung radioaktiver Stoffe wenigstens zum großen Teil

auf der Aussendung von Partikelchen (elektrischer oder ponderabler Masse?) beruht, deren Masse etwa 1/1000 des Wasserstoffatoms beträgt. Dennoch sei hier die geläufige Bezeichnungsweise beibehalten und demgernäß soll von Strahlen die Rede sein. Die Benennung "Becquerelstrahlen" mag zu Ehren des Entdeckers als Kollektionsname passend erscheinen. Diese Strahlen nun sind nicht homogen. sondern werden in einem starken Magnetfelde in zwei Hauptgruppen zerlegt. Ein Teil nämlich wird vom Magneten kaum 1) und jedenfalls nicht im Sinne der Kathodenstrahlen abgelenkt. Dieser Teil ist sehr leicht absorbierbar und dringt daher nicht durch eine doppelte Lage schwarzen Papiers oder Metallblech von 1/10 mm Stärke, erhöht die elektrische Leitfähigkeit der Luft sehr beträchtlich und wird deshalb an der entladenden Wirkung auf das Elektroskop erkannt. Diese Strahlen seien der abkürzenden Ausdrucksweise zuliebe ∝-Strahlen genannt.

Der magnetisch stark ablenkbare Teil hat große Ähnlichkeit mit Kathodenstrahlen und besitzt die Fähigkeit, durch lichtdichte Stoffe wie schwarzes Papier, Holz und selbst Metalle hindurch auf die photographische Platte zu wirken. Diesen Teil bezeichnen wir als β-Strahlen.

Nach dieser allgemeinen Vorausschickung wenden wir uns zur speziellen Beschreibung der radioaktiven Stoffe, um schließlich daran die Folgerungen allgemeiner Art anzugliedern.

Die Entdeckung des ganzen Gebiets ging von Henri Becquerel<sup>3</sup>) aus, der bei Nachprüfung der Versuche von G. Le Bon,<sup>3</sup>) Lumière und D'Arsonval<sup>4</sup>) fand, daß die durch ihre Fluoreszenz in der Physik wohlbekannten Uransalze unabhängig von vorhergehender Belichtung durch schwarzes Papier oder Aluminiumblech photographischen Effekt liefern. Zunächst schien diese, den Röntgenstrahlen ähnliche Wirkung ein spezielles Attribut der Fluoreszenz und Phosphoreszenz zu sein; aber bald ergab sich, daß auch das undurchsichtige grünschwarze Uranoxyduloxyd und das Uranmetall selber die gleiche Fähigkeit sogar in verstärktem Maße besitzen und daß selbst durch monatelanges Aufbewahren im Dunkeln keine Abnahme erfolgt. Die Analogie der Uranstrahlen mit den Röntgen-

<sup>1)</sup> E. Rutherford, Phil. Mag. [6.] 5. 177 ff. 1903.

<sup>2)</sup> Compt. rend. 122. 420. 501. 559. 689. 762. 1086. 1896.

<sup>3)</sup> Compt. rend. 122. 188. 1896.

<sup>4)</sup> Compt. rend. 122. 500. 1896.

strahlen zeigte sich in folgendem Versuch Becquerels. 1) Zwischen zwei Kupferkugeln, von denen die eine mit einer Elektrizitätsquelle, die andere mit einem Elektroskop in Verbindung steht, findet ein allmählicher Ausgleich von Elektrizität statt, wenn man eine Urankugel nähert oder diese an Stelle einer der Kupferkugeln setzt. Die Entladung findet durch die Luft oder das umgebende gasförmige Medium statt, unterbleibt aber, wenn das System sich im Vakuum befindet. Da die Lutt, wie die Gase überhaupt bei Drucken von ca. 10 mm aufwärts die Elektrizität nur sehr schlecht leitet, so folgt aus dem erwähnten Experiment, daß durch die Uranstrahlen die Leitfähigkeit der Luft oder des betr. Gases bedeutend erhöht wird, wie dies für Röntgenstrahlen schon früher bekannt war. Nach den später<sup>2</sup>) zu erörternden Anschauungen führt man gegenwärtig den Transport der Elektrizität durch gasförmige Stoffe auf das Vorhandensein von elektrisch geladenen Teilchen: positiven und negativen Ionen zurück, die durch ihre Wanderung den Austausch der elektrischen Ladungen vermitteln. Wenn also ein Gas unter dem Einfluß von Uranstrahlen die Elektrizität besser leitet als sonst, so beruht dies auf der Vermehrung der transportierenden Ionen: auf der "Ionisierung" des Gases durch diese Strahlen, speziell durch den mit a bezeichneten Anteil derselben.

Die Gesamtstrahlung des Urans ist gering und entspricht bei 1 g Uranoxyd in einem Jahre einer Energiemenge<sup>3</sup>) = 0.032 Cal. Von ihrem Gesamtbetrag äußert sich der größte Teil in den leicht absorbierbaren, die Luft stark ionisierenden  $\alpha$ -Strahlen, während die magnetisch ablenkbaren, stark durchdringenden, photographisch besonders wirksamen  $\beta$ -Strahlen nur ca.  $^{1}/_{6}$  der ausgesandten Energie führen.  $^{4}$ ) Um auf Schleußnerplatten durch doppeltes schwarzes Papier hindurch einen bei Normalentwicklung deutlichen Effekt zu erhalten, ist für 1 g Uranoxyduloxyd eine Expositionsdauer von ca. 3 Stunden erforderlich. Glüht man Uranoxyd im Glasofen 16 Stunden lang bei ca. 1400°, so wird dadurch keine Änderung der Radioaktivität bewirkt, ebensowenig beim Herabgehen auf die tiese Temperatur der flüssigen Luft.

Da sich alle aus den verschiedenen Uranmineralien b): Pech-

<sup>1)</sup> Compt. rend. 124. 800. 1897.

<sup>2)</sup> Seite 88 f.

<sup>3)</sup> Rutherford, Wied. Ann. Beibl. 24. 1338. Ref.

<sup>4)</sup> E. Rutherford und S. G. Gries, Physik. Zeitschr. 3, 385. 1902.

<sup>5)</sup> K. Hofmann und E. Strauss, Ber. deutsch. chem. Ges. 33. 3126.

blende, Bröggerit, Uranglimmer, Cleveit, Euxenit, Samarskit und Autunit dargestellten Proben von Uranoxyd ziemlich gleich stark aktiv erwiesen und durch Fraktionierung der Uransalze eine erhebliche, bleibende Steigerung der Wirksamkeit nicht erzielen ließ, so gilt vorerst die Behauptung, 1) daß das Uran als Element radioaktive Eigenschaften besitzt.

Bald nach Becquerels grundlegenden Beobachtungen gelang es den beiden Curies, aus dem wichtigsten Uranmineral, der Pechblende, noch viel stärker wirksame Stoffe abzuscheiden, von denen der eine, Polonium genannt, sich analytisch wie Wismut<sup>2</sup>) verhält, während der andere die Reaktionen des Baryums<sup>8</sup>) zeigt. Aus diesem konnten die Entdecker durch oft wiederholte Krystallisation des Chlorids oder Bromids in den schwerst löslichen Anteilen einen vom Baryum verschiedenen Stoff, das Radium<sup>4</sup>) abtrennen. Dieses gibt ein charakteristisches Spektrum<sup>5</sup>) und hat ein Atomgewicht von ca. 225 (für zweiwertiges Metall berechnet). Die Aktivität der reinsten Radiumpräparate nähert sich dem 100 000 fachen Wert des Urans, so daß mit ihnen nicht nur enorme Ionisierungs- und Lichteffekte, sondern auch erhebliche chemische und physiologische Wirkungen erzielt werden können. Der Baryumplatincyanürschirm oder die Sidotsche Blende werden durch winzige Quantitäten konzentrierter Radiumsalze zu hellem Leuchten erregt, ein geladenes Elektroskop auf 4 cm Entfernung sogleich entladen, die umgebende Luft wird deutlich ozonisiert; Gläser färben sich rötlich, violett und schließlich schwarz, gelber Phosphor geht in roten über; die lichtempfindliche Quecksilberchlorid-Oxalsäuremischung scheidet Kalomel ab; auf der Haut entstehen schmerzhafte, schwer heilende Wunden. Wasser ersährt durch Radiumbromid eine teilweise Zersetzung<sup>6</sup>) in Wasserstoff und Sauerstoff.

Das Verhältnis?) der Energie der durchdringenden  $\beta$ -Strahlung zu der Gesamtstrahlung beträgt für Radiumsalze ca.  $\frac{1}{14}$ , doch sind

<sup>1)</sup> Dagegen W. Crookes, Proc. roy. soc. 66. 406, dessen Resultate von Rutherford und Soddy, Proc. chem. soc. 18. 121, modifiziert wurden.

<sup>2)</sup> Compt. rend. 127. 175. 1898.

<sup>3)</sup> Compt. rend. 127. 1225. 1898.

<sup>4)</sup> Compt. rend. 135. 161. 1902.

<sup>5)</sup> Demarçay, Compt. rend. 129. 717. 1899; Runge, Wied. Ann. 2. 742. 1900; Giesel, Ber. deutsch. chem. Ges. 35. 3608. 1902.

<sup>6)</sup> Giesel, Ber. deutsch. chem. Ges. 36. 347. 1903; ebendort Bodländers Untersuchung.

<sup>7)</sup> E. Rutherford und S. G. Gries, Physik. Zeitschr. 3. 385. 1902.

diese Messungen unsicher, da ein Teil der Wirkung innerhalb der Salze selbst absorbiert wird und z.B. bei dem wasserfreien Bromid in starkes sichtbares Phosphoreszenzlicht übergeht.

Der gleichfalls von den Curies in der Pechblende aufgesundene, dem Wismut ähnliche Stoff, das Polonium¹) läßt sich durch teilweise Fällung der salzsauren Lösung mit Wasser oder Extrahieren des Nitrats mit verdünnter Salpetersäure in den leicht fällbaren resp. ungelöst bleibenden Anteilen konzentrieren, besitzt aber nur für kurze Zeit die durchdringende β-Strahlung. Die äußerst intensive, die Lust ionisierende α-Strahlung soll nach Angabe der Curies²) und Giesels³) allmählich abnehmen, so daß man annahm, das Polonium besitze nur vorübergehende, induzierte Aktivität. Doch erhält man nach Marckwald⁴) beim Eintauchen eines Wismutstückehens in die salzsaure Poloniumlösung am Metall einen dunklen, äußerst hestig α-wirksamen Anslug, dessen ionisierende Kraft nicht abzunehmen scheint und der vermutlich ein dem Tellur nahestehendes unbekanntes Metall enthält.

Die Bleipräparate aus uranhaltigen Mineralien sind zunächst nicht wesentlich stärker aktiv als Uran, doch lassen sich, wie der Verfasser 5) fand, durch Extrahieren mit verdünnter salzsaurer Chlornatriumlösung aus den leichtest löslichen Partien sehr stark wirksame Präparate mit auffallenden chemischen Eigenschaften gewinnen. Der die a-Aktivität dieser Bleisalze verursachende Stoff kann von dem inaktiven Blei und einer unbekannten, gelb bis rot färbenden Beimengung durch teilweise Zersetzung des Natriumthiosulfatdoppelsalzes als zuerst ausfallendes Sulfid großenteils getrennt werden und geht schließlich beim Behandeln des Chlorids mit einem alkoholischen Gemisch von verdünnter Salzsäure und Schwefelsäure zum Unterschied von gewöhnlichem Blei in Lösung. Im übrigen sind die analytischen Reaktionen dem Blei so ähnlich und so verschieden vom Wismut, daß die Bezeichnung Radioblei gewählt wurde. Die Aktivität dieser Präparate ist primär, d. h. nicht durch Induktion verursacht, da sie durch andere inaktive Stoffe, wie gewöhnliches

<sup>1)</sup> Compt. rend. 127. 175. 1898.

<sup>2)</sup> Compt. rend. 134. 85. 1902.

<sup>3)</sup> Ber. deutsch. chem. Ges. 36. 728. 1903.

<sup>4)</sup> Ber. deutsch, chem. Ges. 35. 2285. 1902.

<sup>5)</sup> Hofmann, Strauss u. Wölfl, Ber. deutsch. chem. Ges. 33. 3126. 1900; 34. 3035. 1901; 35. 1453. 1902 36. 1040. 1903.

Wismut nur vorübergehend geschwächt wird 1) und sich beim trockmen Aufbewahren ohne weiteres wieder ersetzt. Die Strahlung besteht aus den beiden Komponenten  $\alpha$  und  $\beta$ , doch überwiegt bei den reineren Präparaten die  $\alpha$ -Wirkung sehr beträchtlich. Die viel gewöhnliches Blei enthaltenden, daher mäßig aktiven Sulfate werden unter gewissen Bedingungen durch Kathodenstrahlen 2) wesentlich verstärkt ( $\beta$ ). Die Gesamtwirkung der reinsten Radiobleisalze ist der des Urans um das mehrtausendfache überlegen.

Aus den zur Schwefelammongruppe gehörigen Substanzen der Pechblende erhielt A. Debierne<sup>3</sup>) durch mühsame Operationen einen Stoff, der sich wie Thorerde verhält, aber 5000 mal stärker aktiv ist als das Uran. Der Name "Aktinium" mag hierfür beibehalten werden, wenn auch bezweifelt werden muß, ob dieses Element vom Thorium prinzipiell verschieden ist. Daß die Thorverbindungen, aus verschiedenen Mineralien stammend, schwach aktiv sind, hat zuerst C. G. Schmidt beobachtet und Rutherford hat in einer langen Reihe von Arbeiten an Thorpräparaten die wesentlichsten Eigenschaften der Radioaktivität aufgefunden. Aber die ursprüngliche Stärke der Thorpräparate hängt nach Hofmann<sup>5</sup>) und Zerban von dem Urangehalte der verwendeten Mineralien ab und vermindert sich allmählich, so daß nach Jahren nur noch schwache α-Wirkung und fast gar keine β-Strahlung mehr nachgewiesen werden kann. Aus uranfreiem norwegischen Gadolinit erhielten Hofmann und Zerban durch die subtilsten für Thorerde gültigen Trennungsverfahren inaktive Erde. Es ist demnach sehr fraglich, ob die Radioaktivität als ein unveräußerliches Attribut des Thoriumatoms angenommen werden darf.

Zu den Edelerden gehört außer dem Aktinium ein kürzlich von F. Giesel<sup>6</sup>) aus der Pechblende abgeschiedener Stoff, der analytisch dem Lanthan gleicht und außer intensiver Strahlung die nachher zu besprechende Emanation in sehr hohem Maße zeigt.

Im Vorhergehenden haben wir die einzelnen, aus ihrem naturlichen Vorkommen im aktiven Zustande erhältlichen Stoffe in tun-

<sup>1)</sup> Siehe p. 86 und Ber. deutsch. chem. Ges. 36. 1903.

<sup>2)</sup> Hofmann, Korn und Strauss, Ber. deutsch. chem. Ges. 34. 407. 1901 und 35. 1456. 1902, sowie Wied. Ann. 11. 397. 1903.

<sup>3)</sup> Compt. rend. 129. 593. 1899.

<sup>4)</sup> Wied. Ann. 65. 141. 1898.

<sup>5)</sup> Ber. deutsch. chem. Ges. 35. 531. 1457. 1902.

<sup>6)</sup> Ber. deutsch. chem. Ges. 36. 342. 1903.

lichster Kürze kennen gelernt und wollen nun die Erscheinungen der von ihren primären Trägern losgelösten "induzierten" Radioaktivität betrachten.

Stellt man ein kleines Glas mit enger Öffnung, das etwas Radiumsalz enthält, auf eine Glasplatte, legt in die Umgebung Stückchen aus Blei, Kupfer, Aluminium, Glas, Ebonit, Karton, Paraffin etc. und schließt dann das Ganze durch eine Glasglocke nach außen hin ab, so werden nach einigen Tagen alle die genannten Stoffe am Elektroskop stark wirksam,¹) auch wenn sie vor der direkten Strahlung des Radiumpräparats durch Bleischirme geschützt sind. Diese induzierte Aktivität verschwindet an freier Luft in ca. 24 Stunden und tritt nicht auf, wenn das erwähnte, Radium enthaltende Glas fest verschlossen ist. Demnach geht von dem primär aktiven Radiumsalz ein flüchtiges Etwas aus, das sich an die verschiedenartigsten Dinge anheitet und diese dadurch vorübergehend aktiviert. Zum gleichen Schluß führt die Tatsache, daß das aus Radiumbromid abdestillierte Krystallwasser²) stark radioaktive Eigenschaften besitzt.

Noch stärkeren induzierten Effekt erzielt man nach Hofmann<sup>3</sup>) und Wölfl durch Einhängen von Blei-, Silber-, Platin- und namentlich Palladiumblech in die Lösungen aktiver Stoffe. So kann man selbst mit mäßig aktiven (nicht konzentrierten) Bleisalzen (aus Pechblende) Palladium derartig aktivieren, daß ein Elster-Geitel-Elektroskop auf 3 cm Entfernung sofort entladen wird. Diese Wirkung hält viele Wochen lang an und kann nicht durch die elektrolytische Abscheidung eines aktiven Metalls bedingt sein, da die erwähnten Edelmetalle vollkommen blank bleiben und durch Abreiben mit feuchtem Papier nicht entaktiviert werden. Starkes Glühen beseitigt aber die so induzierte  $\alpha$ -Wirkung sofort, während die  $\beta$ -Strahlung erst allmählich erlischt. Dieses Verhalten der Radioaktivität erinnert an die Erscheinungen der Okklusion von Gasen, wie Wasserstoff, in den Edelmetallen, unter denen das Palladium hierin besonders wirksam ist.

Sehr stark und ziemlich andauernd aktiviert werden viele Stoffe, wenn man sie aus Lösungen primär wirksamer Salze von diesen durch analytische Fällungsmethoden trennt. So fällt Baryum<sup>4</sup>) aus

<sup>1)</sup> P. Curie und A. Debierne, Compt. rend. 132. 548. 1901.

<sup>2)</sup> P. Curie und A. Debierne, Compt. rend. 133. 276. 1901.

<sup>3)</sup> Ber. deutsch. chem. Ges. 36. 1040. 1903.

<sup>4)</sup> A. Debierne, Compt. rend. 131, 333, 1900; F. Giesel, Ber. deutsch. chem. Ges. 33, 1665, 1900.

einem wässerigen Gemisch mit Uran- oder Aktiniumnitrat durch verdünnte Schwefelsäure als vorübergehend aktives Sulfat aus, ohne daß hierbei Uran mit gerissen wird. Die Platinmetalle<sup>1</sup>) werden aus ihren mit Radiobleisalz gemischten Chloriden durch Formalin in äußerst wirksamem Zustande abgeschieden. Hierbei, wie in vielen ahnlichen Fällen, ist die Aktivität der induzierten Fällung oftmals erheblich größer als die des (allerdings im Überschuß) angewendeten primär aktiven Stoffs.

Wenn nach diesen Erfahrungen die Radioaktivität von ihren primaren Trägern auf andere Substanzen übergeht, so erhebt sich die Frage, ob sie fern von fester oder flüssiger Materie im Gasraum verweilen kann. In der Tat führt ein über Thorverbindungen streichender Luft-, Wasserstoff- oder Kohlensäurestrom radioaktive Teilchen fort, die ohne Verlust durch Watte und Lösungen hindurchgehen und mehrere Minuten lang aktiv bleiben. Von der Strahlung der Thorpräparate ist diese von Rutherford<sup>2</sup>) entdeckte Emanation verschieden, denn sie pflanzt sich nicht geradlinig fort, sondern folgt der jeweiligen Strömung des Gases, in dem sie sich befindet. Auch wechselt die Quantität der ausgesendeten Emanation zum Unterschiede von der Strahlungsintensität nach dem Zustande des erregenden Thoriums. Fast wirkungsloses Nitrat steigert seine Emanation bei der Lösung auf das 200 fache des schwach geglühten Oxyds; dieses verliert die bewußte Fähigkeit bei langem hestigen Glühen großenteils, erlangt sie aber wieder durch Lösen, Fällen und schwaches Erhitzen. Die Filtrate von dem mit Ammoniak gefällten Thorhydroxyd zeigten nach dem Eindampfen ein 1800-2500 mal vergrößertes Emanationsvermögen und enthielten nur wenig Thorerde, deren Wirksamkeit allmählich abnahm, während das durch Ammoniak gefällte Oxyd fast inaktiv war, sich aber allmählich wieder verstärkte. Demnach wird die Emanation von der aktiven Thorerde produziert, kann aber von dieser durch analytische Operationen teilweise getrennt werden.

Ganz besonders kräftig emaniert der von Giesel aufgefundene, 3) dem Lanthan ähnliche Stoff und auch das Radium 4) zeigt diese Erscheinung sehr stark.

<sup>1)</sup> Hofmann und Wölfl, Ber. deutsch. chem. Ges. 36. 1043. 1903.

<sup>2)</sup> Journ. Chem. Soc. 81. 321. 1902; Phil. Mag. 49. 1 u. 161; Zeitschr. phys. Chem. 42. 81.

<sup>3)</sup> Ber. deutsch. chem. Ges. 36. 342. 1903.

<sup>4)</sup> Journ. Chem. Soc. London 81. 342; Proc. Chem. Soc. 18. 219. 1902 E. Dorn, Abh, naturf. Ges. Halle 1900.

Im allgemeinen ist das ausgesendete fragliche Etwas chemisch indifferent, wird also von Absorptionsmitteln nicht aufgenommen, verträgt auch hohe Temperaturen und kann durch sehr starke Abkühlung (-130°) kondensiert werden.

Überall nun, wo die Emanation hin gelangt, erregt sie induzierte Aktivität und ganz besonders an negativ elektrisch geladenen Stoffen, von deren Oberfläche sie durch Salzsäure, Schwefelsäure, Flußsäure, Ammoniak weggenommen werden kann, so daß diese Reagentien dadurch radioaktiv werden.

Aus der durch ein negatives Potential bewirkten Anziehung und der nach Giesel¹) im elektrischen Felde von der positiven zur negativen Elektrode gerichteten Beschleunigung muß gefolgert werden, daß die Emanation selbst positive Ladung besitzt. Vielleicht ist sie mit den positiven Ionen der von der Anode einer Entladungsröhre ausgehenden Kanalstrahlen verwandt.

# Vorhandensein der Radioaktivität in der Atmosphäre und dem Erdboden.

Die Quelle der Radioaktivität und ihrer Emanation scheint nach dem vorhergehenden auf die Uran- oder Thormineralien und deren Komponenten beschränkt zu sein und in der Tat wird man zur Herstellung kräftig wirkender radioaktiver Stoffe zunächst auf diese Ausgangsmaterialien zurückgreifen müssen, Aber doch sollte man bei der Fähigkeit der Aktivität, als Emanation in den umgebenden Gasraume überzutreten, erwarten, daß in dem weiten Luftmeer wenigstens Spuren des fraglichen Etwas anzutreffen seien. Und wirklich haben Elster und Geitel in dieser Hinsicht außerordentlich wichtige Beobachtungen gemacht. Ihre Versuche<sup>2</sup>) lieferten zunächst den Nachweis, daß die Fähigkeit der atmosphärischen Luft, die Ladungen des Elektroskops zu zerstreuen, nach Tages- und Jahreszeit erheblich varriiert. Während man früher glaubte, daß die Elektrizität durch Staub- und Nebelteilchen von dem Leiter fortgenommen würde, wiesen Elster und Geitel nach, daß im Gegenteil die Atmosphare um so schlechter entladend wirkt, je mehr sie mit Staub, Rauch oder Nebel erfüllt ist und daß die höchsten Zerstreuungswerte bei großer Reinheit der Lust zu beobachten sind, besonders im März und April, wenn in den Intervallen von Graupelund Regenboën aus N. und N.W. bei tiefblauem Himmel die Fern-



<sup>1)</sup> Ber. deutsch. chem. Ges. 36. 346. 1903.

<sup>2)</sup> Wied. Ann. 4. Folge 2. p. 425. 1900.

sicht abnorm klar ist. Somit kommt der Hauptanteil des am Elektroskop¹) zu beobachtenden Elektrizitätsverlustes auf eine wahre Leitung durch die Luft zurück. Daß diese Leitung nicht in einem Übergange der Ladung auf die Gasmoleküle selbst bestehen kann, folgt sowohl aus dem elektrischen Verhalten der Gase im allgemeinen, wie aus der Tatsache, daß die Zerstreuung im geschlossenen Elektrometergehäuse gegen die im freien Raume gemessene außerordentlich klein ist. Es müssen vielmehr in der Luft Vehikel nicht staubartiger Natur in beschränkter Anzahl vorhanden sein, die, indem sie den Elektrizitätstransport in ihr übernehmen, eben hierdurch an die Elektroden getragen und dort haftend außer Wirksamkeit gesetzt werden. Dies führt zu der Annahme, daß die natürliche Luft von vornherein positiv und negativ geladene Teilchen enthält, also ionisiert ist.

Die Berechtigung dieser Hypothese wurde von Elster und Geitel durch interessante Versuche erwiesen und die Veränderlichkeit des Ionisierungsgrads nach zeitlichen und örtlichen Bedingungen festgestellt. Als Ursache der Ionenbildung könnten zunächst die ultravioletten Strahlen des Sonnenlichtes angesehen werden, da, wie besonders H. Ebert2) beobachtete, die Leitfähigkeit der Lust mit der Erhebung in der freien Atmosphäre zunimmt und das ultraviolette Licht des elektrischen Funkens in dem erwähnten Sinne auf die Luft wirkt. Aber sonderbarerweise ergaben große Massen abgeschlossener Luft, z. B. in Kellern oder Höhlen abnorm hohe Zerstreuungswerte und diese erreichen den größten Betrag bei der Luft, die mittels eines Glasrohrs aus geringer Tiefe (11/2 m) dem Erdboden<sup>3</sup>) entnommen wurde. Treibt man Zimmerlust durch Wasser, 4) so gewinnt sie eine Leitfahigkeit, die den normalen Wert anfangs um etwa das 20fache und nach 40 Stunden noch um das 5fache übertrifft. Die Leitfähigkeit bleibt bestehen, wenn die Luft aus einem Gefäß in ein anderes übergesaugt wird oder wenn sie eine zur Dunkelrotglut erhitzte Röhre mit Drahtgaze passiert. Wurde statt der Luft Leuchtgas benutzt, so war der Effekt viel kleiner; dieser kann deshalb nicht allein auf der Sättigung mit Wasserdampf beruhen. Welcher Art die Lustionen sind, weiß man zur Zeit noch nicht, wohl aber kann man annehmen, daß ihre Bildung auf ähn-

<sup>1)</sup> Solche Elster-Geitel-Elektroskope sind von der Firma Günther & Teget-meyer in Braunschweig zu beziehen.

<sup>2)</sup> Wied. Ann. 5. 718. 1901.

<sup>3)</sup> Elster und Geitel, Phys. Zeitschr. 3. 574. 1902.

<sup>4)</sup> J. J. Thomson, Phil. Mag. [6.] 4. 352. 1902.

lichen Vorgängen beruht, wie sich solche auch an den festen radioaktiven Stoffen abspielen¹) und daß die stark ionisierte Lust die Eigenschaften der Radioaktivität besitzt. Um diese zu konzentrieren, braucht man nur einen auf mehrere 1000 Volt negativ geladenen Gegenstand, am besten einen Kupfer- oder Aluminiumdraht während einiger Stunden gutleitender Luft auszusetzen, alsdann ist der Draht oberflächlich radioaktiv.2) Durch Abreiben mit einem ammoniakgetränkten Leder oder Flanellläppchen geht die Aktivität auf dieses über und bleibt auch nach dem Veraschen einige Zeit lang erhalten. Diese Aktivität ist um so stärker, je besser die Luft, in der der Draht exponiert war, leitete, und kann immerhin deutliche Effekte am Elektroskop und auf der photographischen Platte liefern. (Eine etwas andere, auf elektrischer Spitzenentladung beruhende Anordnung lieferte A. Sella<sup>3</sup>) ähnliche Resultate.) Die Strahlung der von Luft erregten Aktivität wird weniger absorbiert ) als jede andere Art von Strahlung; doch bedeutet dies keinen prinzipiellen Unterschied, da ja auch die aktiven Bestandteile der Uranmineralien nicht nur hinsichtlich des Verhältnisses der leicht absorbierbaren a-Wirkung zur durchdringenden \(\beta\)-Strahlung wesentlich von einander abweichen, sondern auch die \(\theta\)-Strahlung selber nach ihrem Durchdringungsvermögen erhebliche Abstufungen<sup>5</sup>) erkennen läßt (Rutherfords γ-Strahlen).

# Betrachtungen über das Wesen der Radioaktivität.

Nach dem Vorhergehenden äußert sich die Radioaktivität in Strahlungserscheinungen und in der Aussendung der flüchtigen Emanation. Da diese von negativ elektrischem Potential angezogen wird, dürfte sie aus positiv geladenen Teilchen (unbekannter Natur) bestehen. Die Strahlen sind im Magnetfelde teilweise ablenkbar und zerfallen danach wie auch hinsichtlich ihrer Durchdringungsfähigkeit in zwei Gruppen. Die  $\alpha$ -Strahlen  $^6$ ) werden jedenfalls kaum merkbar (nach Rutherford schwach und entgegengesetzt den

<sup>1)</sup> Siehe Seite 80f.

<sup>2)</sup> Elster und Geitel, Wied. Ann. 4. Folge 2. p. 425ff. 1900.

<sup>3)</sup> Rend. R. Acc. dei Linc. (5.) 11. I. Sem. p. 57. 242. 1902.

<sup>4)</sup> E. Rutherford und S. J. Allen, Phys. Zeitschr. 3. 225, 1902.

<sup>5)</sup> E. Rutherford und S. G. Grier, Phys. Zeitschr. 3. 385. 1902; Phil. Mag. 5. 177. 1903.

<sup>6)</sup> E. Rutherford, Phil. Mag. [6.] 5. 177. 1903.

Kathodenstrahlen) vom Magneten beeinflußt, werden leicht, selbst in der Luft absorbiert und erhöhen damit deren elektrische Leitfähigkeit. Sie bilden stets den Hauptteil der Strahlung (bei Polonium sogar deren schließlichen Gesamtbetrag), und scheinen aus positiv elektrischen Teilchen zu bestehen. Die β-Strahlen werden vom Magneten stark abgelenkt, haben kräftiges Durchdringungsvermögen, ließern den photographischen Effekt und können nach ihrer Ähnlichkeit mit den Kathodenstrahlen als frei fliegende negative Elektronen (die Elementarquanten der negativen Elektrizität) aufgefaßt werden. Daß in der Tat mit der radioaktiven Strahlung elektrische Vorgänge verbunden sind, folgt aus einem Versuch der Curies¹), wonach eine von Radiumstrahlen getroffene 'Metallplatte negativ elektrisch wird, während das Radiumpräparat selbst positive Ladung annimmt.

Die Produktion stofflicher Teilchen durch das aktive Präparat scheint aus der von den Curies gemachten Beobachtung hervorzugehen, daß das Vakuum in einem Raume, der eine Radiumverbindung enthält, allmählich schlechter wird, indem sich ein Gas entwickelt, welches Glas zur Phosphoreszenz erregt und auf die photographische Platte wirkt. Auch hat A. Heydweiller<sup>2</sup>) eine zeitliche Gewichtsänderung radioaktiver Substanz nachweisen können, indem er 5 g eines radioaktiven Präparats von de Haën (wohl radiumhaltiges Baryumbromid) in ein Röhrchen aus alkalifreiem Jenenser Glas einschloß und dieses längere Zeit mit einem gleichen, Glasstückehen enthaltenden Röhrchen an einer empfindlichen Wage verglich. Die Gewichtsabnahme betrug in 24 Stunden ungefähr 0,02 mg. Da diesem Gewichtsverluste eine Abnahme der potentiellen Gravitationsenergie von 1.2 × 107 Erg entspricht und Becquerel für die Energie der Radiumstrahlung einen ähnlichen Wert berechnet hat, so könnte man schließen, daß bei der Strahlung die produzierte Radioenergie aus der Abnahme von potentieller Gravitationsenergie gedeckt wird. Wenn auch die erwähnten Versuche noch der Bestätigung bedürfen, so wäre selbst dadurch, daß die Gewichtsverluste von andern Beobachtern nicht konstatiert würden, doch die Annahme, daß radioaktive Strahlung und Emanation aus fortbewegten Teilchen bestehe, noch nicht widerlegt; denn selbst mit minimalem stofflichen Transport können sehr augenfällige Energievorgänge verbunden sein. Für die Kathodenstrahlteilchen (Elektronen) ergibt sich das Ver-

<sup>1)</sup> Compt. rend. 130. p. 647. 1900.

<sup>2)</sup> Phys. Zeitschr. 4. p. 81. 1902.

haltnis der elektrischen Ladung zur Masse = 1.8 × 10<sup>7</sup> und es fragt sich überhaupt, ob die Masse der Elektronen auch nur teilweise materiell wägbar ist. Von verschiedenen Seiten wurde behauptet 1): Die Masse des Elektrons ist rein elektromagnetischer Natur und die Elektronen sind die Atome der negativen Elektrizität, also nicht materieller Art.

Da nun die Strahlung radioaktiver Stoffe von der Verbindungsform fast unabhängig ist (das sekundäre Phosphoreszenzlicht ausgenommen), so muß die Quelle nicht im Molekül, sondern in dem betreffenden Metallatom (z. B. dem Radium) gesucht werden. Ob dieses durch einen von selbst verlaufenden Zerfallsprozeß die treibende Energie liefert oder ob ihm nur die Rolle eines Transformators gegenüber einer von außen wirkenden Energie zukommt, kann zwar nicht mit Sicherheit entschieden werden, doch sprechen sehr gewichtige Gründe für die letztere Ansicht.

So wurde schon von den Curies und auch von Giesel beobachtet, daß Radiumbromid gleich nach dem Auskrystallisieren aus seinen Lösungen nur geringe Aktivität besitzt und diese erst nach einigen Tagen im vollen Umfang erhält; an Radiobleisalzen fand der Verfasser,<sup>2</sup>) daß sie ihre Aktivität bei Gegenwart von viel gewöhnlichem Wismut so vollständig an dieses abgeben, daß nach bewirkter chemischer Trennung zunächst keine Wirksamkeit (weder am Elektroskop noch auf der Platte) der verwendeten Bleisalze nachweisbar ist. Nach mehreren Tagen aber stellt sich diese von selbt wieder ein (viel schneller unter dem Einfluß starker Kathodenstrahlen).

Die Aktivität ist demnach nicht unveräußerlich mit den Atomen der radioaktiven Stoffe verbunden, sondern sie entwickelt sich in oder an ihnen. Im Sinne der letzteren Annahme vermuteten die Curies, daß überall im Raume Strahlen vorhanden seien, die fast alle Stoffe ohne nachweisbare Absorption durchdringen und deshalb nicht allgemein nachweisbar sind, die aber von den Atomen der radioaktiven Stoffe absorbiert werden und dabei in die Energie der Becquerelstrahlen übergehen.

Wenn diese ursächlichen Strahlen in elektromagnetischen Schwingungen von anderer Frequenz als die Lichtstrahlen und

<sup>1)</sup> P. Drude, Ann. d. Phys. 1. 566. 609. 1900; W. Kaufmann, Phys. Zeitschr. 4. 54. 1902; M. Abraham, Ann. d. Phys. 10. 105. 1903.

<sup>2)</sup> Ber. deutsch. chem. Ges. 36. 1903.

Hertzschen Wellen bestehen, dann läßt sich denken, daß durch sie gewisse, darauf abgestimmte Atome so stark erschüttert werden, daß aus ihnen selbst oder aus dem angrenzenden Äther Elektronen forgeschleudert werden. Diese Elektronen bilden nach neueren Anschauungen!) in gewissem Sinne Teile der Metallatome: sie repräsentieren deren Valenzen. Bei ihrer Betätigung, z. B. bei der Vereinigung von Natrium mit Chlor tritt das negative Elektron des Natriums auf das Chlor über, so daß dieses in verdünnter wässeriger Lösung als negativ elektrisch geladenes Chlorion erscheint, während das Natrium nach Verlust seines Elektrons zum positiven Ion wird. Das metallische Natrium selbst ist die Verbindung seines im freien Zustande positiv elektrischen Ions mit einem Elektron. Die Anzahl dieser negativen Elektronen an einem Metallatom ist gleich der Anzahl Valenzen, die dieses den Halogenen oder dem Sauerstoff gegenüber betätigen kann.

Faßt man das Radiumatom als solch eine Elektronenverbindung auf, dann ist der Zerfall unter dem erschütternden Einfluß der von kommenden Schwingungen nicht befremdlich; denn die Spaltung in positives Metallion und in negative Elektronen ist vergleichbar mit der Zersetzung eines Chlorids in seine Komponenten; man kann sie für einen spezielleren Fall von Dissoziation ansehen. So läßt sich das Auftreten von negativen Elektronen in der radioaktiven Strahlung wohl erklären, nicht aber die Anwesenheit von positiven Teilchen in den a-Strahlen und in der Emanation. Diese können nach allen bisher ermittelten Tatsachen nicht so grobmaterieller Natur sein wie das Radiumion, das nach dem Entweichen der Elektronen als positiver Rest zurückbleiben muß. Nun vermuten allerdings mehrere Physiker,2) daß die Atome der radioaktiven Metalle weiterhin zerfallen können und daß dadurch positive Elektronen entstehen; aber dann müßte man für die radioaktiven Stoffe den Elementbegriff aufgeben, oder den folgenschweren, bisher nicht bestätigten Schluß ziehen, daß Elemente zerlegbar seien. Wegen dieser vom chemischen Standpunkte aus vorerst kaum zu vertretenden Konsequenzen möchte der Verfasser eine andere Anschauung bevorzugen, wonach die radioaktiven Atome nur die Rolle von Kontaktsubstanzen spielen, in deren Gegenwart durch die von den Curies vorausgesetzte, überall vorhandene Schwingung der umgebende

<sup>1)</sup> J. J. Thomson, Phil. Mag. 48. 547. 1899; Wied Ann. Beibl. 24. 301. 1900; G. C. Schmidt, Das Problem der Urmaterie, Chem. Zeitschr. 1. 177. 1902.

<sup>2)</sup> z. B. Geoffroy Martin, Chem. News 85. p. 205.

Äther verändert wird. Sollte dieser das Vereinigungsprodukt von positiver und negativer Elektrizität, also die neutrale Verbindung von positiven und negativen Elektronen sein, dann kann durch gewisse Erschütterungen eine Dissoziation in diese Komponenten erfolgen, deren alsbaldige Wiedervereinigung durch die erteilte Bewegungsenergie sowie dadurch verhindert wird, daß die positiven Ionen sich mit neutralen Teilchen, z. B. den Gasmolekülen, zu umfangreicheren, daher trägen Komplexen verbinden. Da Kontaktsubstanzen, als welche hier die radioaktiven Stoffe angesehen werden, nur an sich mögliche Vorgänge beschleunigen, so folgt, daß auch fern von den besonders wirksamen Komponenten der Pechblende, also in der Luft, Radioaktivität in geringem Maße auftreten kann, wie dies ja die neuesten Forschungen 1) ergeben haben.

Wie immer man über diese Anschauungen urteilen mag, sie wurden hier gebracht, um zu zeigen, welch große Erwartungen auf die zukünstigen Resultate in dem Gebiete der Radioaktivität gerichtet sind. Man darf hoffen, an der Hand dieser Erscheinungen einen Einblick in den Bau der Atome oder in die Natur des Weltäthers zu gewinnen.

(Eingegangen am 16. April 1903.)

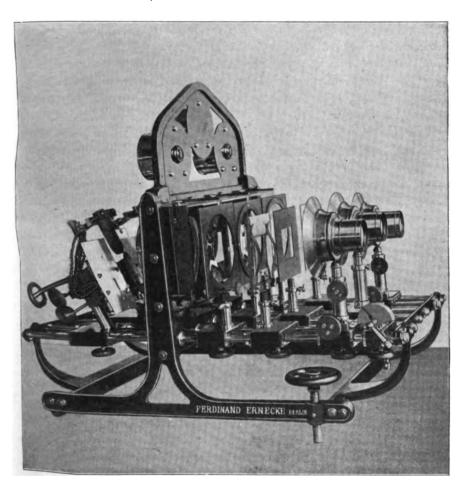
## Der Projektionsapparat der Urania für Dreifarbenphotographie.

Von B. Donath.

Das Interesse an der Farbenphotographie ist durch den vielbesprochenen Versuch der Urania in Berlin, die Dreifarbenprojektion bei sich als dauerndes Demonstrationsmittel für die Zwecke naturwissenschaftlicher Belehrung einzuführen, wesentlich belebt worden. Das etwas gewagt erscheinende Unternehmen ist wohl gelungen, nicht zum wenigsten durch den wertvollen Rat und die tätige Beihilfe von Professor Miethe, dessen Untersuchungen über den Gegenstand bekannt sind. Die Miethesche panchromatische Platte hat die praktische Durchführbarkeit des Verfahrens in der Tat erst

<sup>1)</sup> cf. Seite 88.

ermöglicht. Die Aufnahmen glückten vortrefflich. Große Schwierigkeiten bot dagegen die Reproduktion aus naheliegenden Gründen.
Sollten die Bilder einem großen Auditorium vorgeführt werden, so
mußten sie eine stattliche Größe und dabei doch eine ansehnliche
Lichtstärke besitzen, sollten sie ferner in den Dienst wissenschaft-



licher Belehrung aller Art treten und nicht nur ein interessantes, optisches Experiment darstellen, so durfte man billig verlangen, daß die Justierung der drei Teilaufnahmen in wenigen Sekunden erfolgte, und zwar dem Blick des Beschauers verborgen. Aus wissenschaftlichen Gründen hätte es am nächsten gelegen, nach dem Ivesschen Muster das Licht einer einzigen Projektionslampe in drei Kompo-

Zeitschr, f. wiss. Phot. r.

nenten zu zerlegen. Praktisch zeigte sich jedoch diese Anordnung, wie es auch Miethe bei seinen Versuchen erkannt hatte, undurchführbar. Es ist in der Tat bei weitem leichter, das Licht dreier Lampen von je 65 Amp. Stromstärke auf gleicher Intensität zu erhalten, als eine einzige Monstrelampe von 200 Amp. Stromstärke technisch zu beherrschen und ohne Gefahr für die gesamte optische Einrichtung unterzubringen. Schon mit Lampen von 65 Amp. dürste man an der oberen Grenze der Möglichkeit angelangt sein. Da in jeder Bogenlampe von der zugeführten elektrischen Energie etwa 90% in Wärme übergehen, steigt die Temperatur bei einer Gesamtumsetzung von 45 HP, wie im vorliegenden Fall, begreiflicherweise in ganz kurzer Zeit zu einer bedenklichen Höhe. Man hat diesen Übelstand beim Bau des Dreifarbenapparats für die Urania vorausgesehen und von vornherein für eine möglichst luftige Konstruktion gesorgt. Die drei Lampen sind (vergl. die Abbildung) sowohl von dem optischen System, als auch untereinander durch langsam aufsteigende Luftschichten getrennt. Präzisions-Voltmeter dienen einer steten Kontrolle der Spannung und gestatten, ohne einen Einblick in die Lampen zu erfordern, eine vorzügliche Regulierung der mit exzentrischen Dochten versehenen Kohlen. Dreifache Kondensatoren vereinigen das Licht auf die Teilbilder. Um die Verluste durch Absorption und Reflexion, welche gerade bei den farbigen Bildern sehr schmerzhaft empfunden werden, nach Möglichkeit einzuschränken, sind die Kühlgefäße in den Abschnitt des parallelen Strahlengangs eingefügt und zugleich als Farbenfilter ausgebildet. Filter vor den Objektiven bringen stets große Reflexionsverluste mit sich, stören bei jeder Erschütterung die Koinzidenz der Bilder und sind daher praktisch zu verwerfen. Für die Justierung der Teilbilder hat sich die einfachste Methode am besten bewährt, nämlich die Besestigung auf einem Spiegelglasstreisen mit einem heiß aufgetragenen Kitt aus Kolophonium und Wachs. Nachdem die Objektive so weit seitlich verschoben sind, daß drei auf den optischen Achsen und in der Bildebene liegenden leuchtenden Punkte auf dem Schirm zur Deckung kommen, wird zunächst das Rotbild befestigt, darauf unter Betrachtung der Wirkung auf dem Schirm - das Grünbild Handarbeit ergibt bei einiger Übung und darauf das Violettbild. die allerbesten Resultate. Da der an den Rändern rund geschliffene Spiegelglasstreifen rechts und links nur zwei Unterstützungspunkte hat, und durch Federn gegen die Bildbahn gedrückt wird, kommt er mit Sicherheit stets wieder in dieselbe Lage. Seitliche Verschiebung ist durch Anschläge verhindert, würde aber natürlich nicht schaden. Bei jeder Neuaufstellung des Apparats genügt es daher, mit Hilfe der Objektiv-Mikrometer ein einziges Bild auf dem Schirm zu justieren, um sofort die Koinzidenz aller übrigen erreicht haben. Das Auswechseln der Bilder dauert etwa 5 Sekunden und genügt daher allen Ansprüchen, welche man an eine praktische Projektion stellen kann. Die größte Sorgfalt ist auf den Bau des gesamten Apparats verwendet worden. Jede noch so kleine Abweichung bringt bei der starken Vergrößerung (die Projektionsleinwand hat eine Fläche von 35 qm) unleidliche Störungen auf dem Schirm hervor. Lampen sowohl wie alle Linsensysteme laufen daher auf optischen Bänken und sind nach drei rechtwinkligen Koordinaten zueinander verschiebbar. Eine Feinkorrektur während des Betriebs ist nur für das Rotbild vorgesehen, wird jedoch selten in Anspruch genommen. Da sich auch bei sehr genauen Schablonen bunte Außenränder des Bildes nicht ganz vermeiden lassen, ist der Projektionsschirm mit einem breiten Rand aus schwarzem Samt versehen, der den Schönheitsfehler ganz verschwinden läßt. Die erst versuchsweise eingeführte Einrichtung hat sich so gut bewährt, daß sie dauernd bestehen bleiben soll. Von allen konkurrierenden Projektions-Objektiven konnten allein in Bezug auf Schärfe der Zeichnung und Lichtdurchlässigkeit die Voigtländerschen Triple-Anastigmate den hohen Ansprüchen genügen.

Der von Ernecke erbaute Dreifarbenapparat dient gleichzeitig auch der gewöhnlichen, wie der opaken und mikroskopischen Projektion. Nachdem er nunmehr über zwei Monate täglich im Betriebe ist, kann man seine Leistung beurteilen und als durchaus zufriedenstellend bezeichnen. Die Bedienungsmannschaft hat sich auf die Meßinstrumente und die richtige Beurteilung des Kohlenabbrandes so gut eingearbeitet, daß eine stundenlange Synthese der Farbenkomponenten zu reinem Weiß ohne Schwierigkeiten gelingt. Jede dem Auge bemerkbare feinste Farbennüance kommt daher in großter Vollkommenheit bei der Reproduktion wieder zum Ausdruck und verleiht den Bildern den Stempel größter Naturwahrheit. Naturwahrheit in Form und Farbe wünscht aber die belehrende Wissenschaft zuallererst; sie wird daher der Urania Dank wissen, daß sie auf die Anregung Professor Miethes hin den kostspieligen Versuch mit der praktischen Durchführung der Dreifarben-Projektion gewagt hat.

(Eingegangen am 29. April 1903.)

### Referate.

#### Lumineszenz.

Alex. de Hemptinne. Sur la Luminescence des Gas. (Académie Royale de Belgique. Bulletin de la classe des Sciences. No. 11. p. 775-795. 1902.)

Gase, die unter stark vermindertem Drucke stehen, geraten durch die Einwirkung elektrischer Schwingungen ins Leuchten. Verf. suchte für 8 Gase und Dämpfe den höchsten Druck zu ermitteln, bei welchen Lichterscheinungen noch bemerkbar sind. Wasserstoff beginnt am leichtesten, also bei den höchsten Drucken, zu leuchten. Die anderen Stoffe verhalten sich unregelmässig, und je nach den Versuchsbedingungen ändert sich ihre Reihenfolge in der Leuchtfähigkeit. Von großem Einflusse erweist sich die Länge der Funkenstrecke im primären Stromkreis; auch die in diesem Kreis eigeschalteten Kapazitäten sind wichtige Faktoren. Irgendwelche gesetzmäßige Beziehungen lassen sich nicht beobachten; das Molekulargewicht scheint keine Rolle zu spielen. Verfasser spricht die Ansicht aus, daß im leuchtenden Gase sich Korpuskel vom Molekül loslösen könnten und sucht dies durch Versuche mit Gasgemengen zu erhärten. Das Gemenge von Schwefelkohlenstoff mit Wasserstoff würde sich deswegen rascher zersetzen als ein solches mit Stickstoff, weil das Molekül des Wasserstoffs leuchtfähiger und daher geneigter ist zur Aussendung von Korpuskeln als das des Stickstoffs. Durch den Anprall der Korpuskel an die Moleküle des Schwefelkohlenstoffs soll dessen Zersetzung beschleunigt werden. H. Kauffmann.

#### Radioaktivität. Elektronen.

G. C. Schmidt. Über die Emanation des Phosphors. (Physik. Zeitschr., 4. No. 10. S. 293-295. 1902.

In einer früheren Abhandlung hat der Verfasser (Physik. ZS. 3. 475. 1902) dargelegt, daß die Leitfähigkeit der Luft in Gegenwart von sich oxydierendem Phosphor auf der Konvektion der Elektrizität durch die festen, nebelförmigen Oxydationsprodukte beruhe und nicht auf dem Vorhandensein von Ionen. Im Gegensatz hiezu führt F. Harms (Physik. Zeitschr. 4. 111. 1902) die Leitfähigkeit auf Anlagerung von Elektronen an diese Oxydationsprodukte zurück und hält sie für ähnlich der von Flammengasen. Verfasser hat weitere Versuche angestellt, welche seine Ansicht nur noch verstärkten. Die nebelförmigen Oxydationsprodukte sind gute Leiter der Elektrizität. Sie laden sich in der Nähe einer elektrischen Platte durch Influenz und bewegen sich dann in bekannter Weise den elektrischen Gesetzen folgend. Damit die Versuche gelingen, ist die Anwendung feuchter Luft und höherer Spannung (bis zu 160 Volt) erforderlich, Bedingungen, welche bei den Versuchen von F. Harms nicht zutreffen. Festes, ganz trockenes Phosphorsäureanhydrid leitet nicht, nur feuchtes. Bei der chemischen Untersuchung des Nebels wurden gefunden Phosphor, phosphorige Säure, unterphosphorige Säure, dagegen keine Ammoniaksalze (Elster und Geitel, Wied. Ann. 39. 326. 1890). Verfassers frühere Resultate beim Salmiakdampf haben sich aufs neue bestätigt, dagegen lassen sich die Ergebnisse beim Tabakrauch nicht aufrecht erhalten, da Salze mitgerissen werden, die das Elektrometer laden. Zum Schlusse hebt der Verfasser nochmals hervor, daß seine Versuche ohne Heranziehung der Elektronentheorie sich leicht in der angegebenen Weise erklären. H. Kauffmann.

# W. M. J. Hammer. Radium, Polonium and Actinium. (The Chemical News, Vol. LXXXVII, No. 2251. S. 25-27. 1903).

Ein auf der 159. Versammlung des "American Institute of Electrical Engineers" gehaltener Vortrag, der die bis jetzt bekannten radio-aktiven Erscheinungen zum Thema hatte. Neben chemischen und physikalischen Eigenschaften der radio-aktiven Stoffe wurden auch deren physiologische in Betracht gezogen. Der Vortragende, der Curie besucht hatte, teilte einige interessante Bemerkungen dieses französischen Forschers mit. Nach dessen Dafürhalten würde der Aufenthalt in einem Raum, der 1 kg reines Radium enthielte — eine Menge, die bis jetzt noch nicht gewonnen wurde — Verlust des Gesichtssinnes und Verbrennen der Haut, sogar den Tod bewirken. Das Radium wird in Paris zu 100 Dollars pro Gramm verkauft. Das in Frankreich auf den Markt gebrachte Radium ist 7000 mal wirksamer als Uran, und seine Herstellung untersteht der Oberaussicht von Curie.

# K. A. Hofmann und F. Zerban. Über radioaktives Thor. (Ber. der deutsch. chem. Ges. 35. S. 531—533. 1902.)

Aus Bröggerit, Cleveït und Samarskit hergestellte Präparate von Thoroxyd sind radioaktiv, verlieren aber mit der Zeit ihre Aktivität beinahe vollständig. Präparate, die im Juni 1901 sogar durch Glas hindurch die photographische Platte stark schwärzten, ließen im Januar 1902 innerhalb 10 Stunden durch Glas, die meisten auch durch Aluminiumblech hindurch keine Wirkung mehr erkennen. Demnach ist anzunehmen, daß die Aktivität der Thorerde aus Bröggerit, Cleveït und Samarskit keine primäre, sondern nur eine induzierte sei, und die Vermutung, daß die Induktion von in genannten Mineralien stets vorhandenen Uran herrühre, läßt sich leicht bestätigen. Thorerde aus brasilianischem uranfreiem Monazitsande ist vollständig inaktiv, erlangt aber Aktivität durch längere Berührung mit schwach aktivem Uran. Die Thormineralien liesern umso weniger aktive Thorerde, je geringer ihr Urangehalt ist. Während Bröggerit und Cleveit reich an Uran sind und stark aktives Thor enthalten, findet sich im Samarskit nur wenig Uran und dementsprechend auch weniger aktives Thor. Dasselbe gilt für die uranarmen Mineralien Thorit und Orangit. H. Kauffmann.

# K. A. Hofmann und V. Wölfl. Über das radioaktive Blei. (Ber. d. deutsch. chem. Ges. 35. S. 692-694. 1902.)

In Bleipräparaten aus uranhaltigen Mineralien befinden sich Beimengungen, die mit Hilfe der gebräuchlichen analytischen Methoden



nicht entfernt werden können. Nach Giesel (Chem. Ber. 35. S. 102. 1902) sind in diesen Präparaten von Radioblei neben Blei nur sehr geringe Mengen eines stark radioaktiven Stoffes verhanden. Verf. haben nun aufs neue Sulfate des Radiobleies auf einem rascher zum Ziele führenden Wege hergestellt und finden auch durch die photographischen Wirkungen die Existenz eines früher nicht beachteten, dem Blei nahestehenden, stark radioaktiven Stoffes bestätigt. Von Giesel ist beanstandet worden, daß die durch Glas hindurch hervorgerufenen photographischen Effekte ein Kriterium für die Radioaktivität seien, da diese nur durch das Phosphoreszenzlicht des Sulfats zu stande käme. Verf. weisen diesen Einwand zurück, da die Phosphoreszenz eine Wirkung der Becquerelstrahlen und damit ein Kriterium für das Vorhandensein letzterer, also auch ein solches für die Aktivität ist. H. Kauffmann.

#### Photochemie.

Gibson Dyson und Arthur Harden. Die Verbindung von Kohlenmonoxyd mit Chlor unter dem Einfluß des Lichts. (Journ. Chem. Soc. 83/84. 201—205. 1902.)

Die Bildung von COCl, durch das Licht läßt sich ohne Anwendung eines absorbierenden Mediums leicht durch die Volumverminderung des CO-Cl<sub>2</sub>-Gemisches verfolgen, und die Bildung von Zwischenprodukten, wie sie Pringsheim für Chlorknallgas angenommen hat, scheint ausgeschlossen. Zwei Glasröhren von 108 ccm Inhalt, die zur Aufnahme der Gase bestimmt waren, waren untereinander durch Hahnrohre verbunden und an ein Manometer mit Schwefelsäure angeschlossen. Röhren befanden sich in fließendem Wasser zur Konstanterhaltung der Temperatur. — Das Kohlenoxyd wurde aus ameisensaurem Natron und verdünnter Schwefelsäure durch leichtes Erwärmen entwickelt; das Chlor wurde nach Harker (Zeitschr. f. phys. Chem. q. 673, 1892) hergestellt. indem zuerst Chlorgas in Wasser geleitet und dann durch Erwärmen wieder frei gemacht wurde. Die Füllung der Glaszylinder beanspruchte drei Stunden; nach 16 Stunden war die Mischung der Gase durch Diffusion gleichmäßig geworden. — Das Vorhandensein der Induktion zeigt sich sehr deutlich; die im Dunkeln sich selbst überlassenen Gase gehen wieder in den nicht induzierten Zustand zurück; bei verschiedenen Versuchen war die Induktionsdauer und die endgültige Empfindlichkeit gegen Licht verschieden. Einer zweiten Belichtung entsprach eine zweite Induktionsperiode. Bei diesen Versuchen diente ein Argandbrenner als Lichtquelle; die Volumverminderung hält nach dem Aufhören der Bestrahlung noch etwas an, und bei einer zweiten Exposition tritt zuerst eine Volumvergrößerung ein; diese beiden Erscheinungen scheinen jedoch ihre Ursache in der zu langsamen Abfuhr der Reaktionswärme zu haben. Wichtig ist, daß über Phosphorsäure getrocknete Gase reagieren; Zusatz von Wasserdampf, COCl<sub>2</sub>, CO, HCl, CCl<sub>4</sub>, verändern die Reaktionsgeschwindigkeit nicht, Luftzusatz verkürzt aber die Induktionsperiode.

Die Tatsache, daß sich Chlorknallgas und das Kohlenoxyd-Chlorgemisch ganz analog verhalten, weist wohl auf eine spezifische Lichtwirkung auf das Chlormolekül hin. Die Untersuchung stimmt teilweise mit einer ähnlichen von Wildermann (Zeitschr. f. phys. Chem. 42. 257—335. 1902) über denselben Gegenstand überein. Englisch.

Charles Soret. Über die radiophone Empfindlichkeit des Chlorsilbers. (Archives de Génève. XIV. S. 360-363. 1902.)

Das von Edmond Becquerel zuerst beobachtete Auftreten einer elektromotorischen Kraft zwischen chlorierten Silberplatten in verdünnter Schwefelsäure bei Belichtung der einen Platte erfolgt so langsam, daß intermittierende Belichtungen keine Wirkung auf das Telephon ausüben. Soret erhält schnellere, telephonisch wahrnehmbare Wirkungen, wenn er das Licht auf die positive von zwei in Salzsäure stehenden Silberplatten fallen läßt, welche im Stromkreis eines Elements mit Telephon Galvanometer geschaltet sind. Die Chlorsilberobersläche ist auf diese Weise stets frisch. Der Galvanometerstrom vermindert sich, sobald sich Chlorsilber auf der Anode bildet, erst schnell, dann langsamer, entweder infolge von Polarisation oder infolge des vergrößerten Widerstands des AgCl und des benachbarten Elektrolyten; bei plötzlichen Änderungen des äußeren Widerstands werden die Stromschwankungen mit der Zeit sehr klein. Der scheinbare oder wirkliche Widerstand der lichtempfindlichen Zelle nimmt augenblicklich ab, wenn man den Elektrolyten bewegt, die Zelle kurz schließt oder den Strom kurze Zeit unterbricht. Der Polarisationsstrom ist stets sehr schwach; er kann sogar umkehren, wenn der polarisierende Strom sehr schwach war; er wächst ein wenig an bei Belichtung der Elektrode, aber er wirkt nicht auf das Telephon; er nimmt anfangs langsam, dann schnell ab.

Bei geschlossenem Stromkreis hört man im Telephon einen langsam sich kräftigenden Ton, wenn die Anode intermittierend belichtet wird; 650 Unterbrechungen in der Sekunde waren am günstigsten. belichtet nur 1 oder 2 cm² der Anode durch konzentriertes Sonnenlicht; wird dieselbe Lichtmenge auf eine größere Fläche verteilt, so ist die Wirkung viel kleiner. Zwischgeschaltete Quarz- oder farblose Glasplatten geben nur kleine Wirkung; rotes Glas unterdrückt, blaues schwächt den Frische Elektroden brauchen etwas längere Zeit, um zu reagieren; verdünnte Salzsäure wirkt weniger als konzentrierte, Chlornatrium- und Chlorzinklösungen sind brauchbar. Der Ton hält unter günstigen Bedingungen bei stundenlangen Versuchen an, aber er wird, wohl infolge vergrößerten Widerstands, schwächer. Verstärkung der Stromquelle macht ihn stärker. Nach Unterbrechung und Wiederschließen des Stroms tritt er erst nach einigen Minuten auf; Belichten der Kathode gibt nichts, aber man muß, wenn die Kathode wieder zur Anode gemacht wird, oft lange warten, bis die Wirkung eintritt. Bewegen der Zelle ist ohne Einfluß auf den Ton.

(Die Versuche zeigen also genau die bisher bei allen photochemischen Vorgängen beobachteten Erscheinungen der Induktion und des Abklingens derselben bei Aufhören der Belichtung. Ref.) Englisch.



J. C. Bose. Über den Zusammenhang der Wirkung von Licht und elektrischer Strahlung auf die Materie. (Proc. Roy. Soc. 70. 154—174. 1902.)

Die Widerstandsänderung, welche ein Kohärer unter dem Einfluß elektrischer Wellen erleidet, wird in der Weise graphisch aufgezeichnet, daß der vom Spiegel des Galvanometers reflektierte Lichtstrahl auf einen schmalen Spalt geworfen wird, hinter dem senkrecht zur Spiegelachse lichtempfindliches Papier mit konstanter Geschwindigkeit vorbeigezogen Unsere gewöhnlichen Kohärer, die bei Bestrahlung den Widerstand verkleinern, werden als positive, die sog. Antikohärer mit sich vergrößerndem Widerstand sind als negative bezeichnet. Frisch gepulverte Stoffe zeigen unregelmäßige und wechselnde Erscheinungen als Kohärer. Durch Wärme wird die Empfindlichkeit des Kohärers und sein Bestreben, den alten Widerstand freiwillig wieder anzunehmen, erhöht. Ein Eisenoxydoxydulkohärer brauchte bei Zimmertemperatur 21 Minuten, um seinen ursprünglichen großen Widerstand wieder anzunehmen; bei schwacher Erwärmung "erholte" er sich jedoch in 30 Sekunden; Kohärer aus bronziertem Blei und Zinn vergrößerten ihren Widerstand, und die Erholung, d. h. die Abnahme des Widerstandes, verläuft in der Weise, daß sie sofort beim Aufhören der Bestrahlung schnell, darauf langsamer Mit jeder Entladung wächst das Erholungsbestreben und die Erholung erfolgt schneller. Daher kommt es, daß bei Entladungen, die einander in passender Zeit folgen, die Widerstandszunahme bei der ersten Entladung am größten ist und mit jeder folgenden kleiner wird, bis der Gleichgewichtszustand zwischen beiden Wirkungen erreicht ist und bei kräftigen, schnell folgenden Entladungen der Widerstand überhaupt konstant bleibt. Eine Silbermodifikation, die der Verf. hergestellt hat, liefert den empfindlichsten negativen Kohärer, dessen Erholung oscillatorisch verläuft. Stundenlange Einwirkung ermüdet die Kohärer und die Erholung wird träge und unvollständig. Die von den Wellen hervorgebrachte Widerstandsänderung folgt bei konstanter Funkenstrecke annähernd dem Entfernungsgesetz. Sehr schwache Entladungen bringen bei allen Kohärern den normalen entgegengesetzte Widerstandsänderungen hervor und ebenso verhalten sich schr intensive oder sehr lange wirkende Bestrahlungen; diese letzten häufig so, daß der Widerstand zu- oder abnimmt, ohne jedoch seinen normalen Wert zu erreichen. Licht soll auf den Kohärer wirken. Die elektromotorische Kraft eines Elements aus Silber- oder Magnesiumpulver mit Amylalkohol änderte sich annähernd proportional der Widerstandsänderung des Kohärers und die Änderung der E.M.K. einer photoelektrischen AgBr-Zelle verläuft bei intermittierender Belichtung fast ganz wie die Widerstandskurve der Kohärer. Englisch.

J. C. Bose. Über die Ähnlichkeit zwischen Strahlung und mechanischem Zwang (strain). (Proc. Roy. Soc. 70. 174 bis 185. 1902.)

Zu den vorstehend referierten Beobachtungen an Kohärern und den im folgenden Referat zu behandelnden photochemischen und physio-

logischen Erscheinungen sollen hier mechanische Analoga herbeigeschafft werden. Ganz ohne Zwang geht das freilich nicht und man wird nicht vergessen dürfen, daß, wenn alles genau übereinstimmte, die Zugtheorie eben nur ein Bild bleibt, das für die Anschauung nützlich sein mag, daß aber damit über die wahre Mechanik des photochemischen Vorgangs nichts gesagt ist. Zwei gleichartige Metalldrähte werden in Wasser gespannt, die E.M.K. des Elements ist selbstverständlich Null. Wird aber der eine Draht tordiert oder gedehnt, so wird er positiver; nur Silberdrähte werden dabei negativer. Die Torsionsrichtung ist ohne Einfluß. Die E.M.K. des Elements kehrt in ähnlichem Verlauf nach Aufhören der Torsion zu Null zurück, wie sich der Kohärer freiwillig erholt. Sehr schwache Torsion macht die Metalldrähte negativer, Silber positiver. Starke oder langdauernde Torsion vermindert die E.M.K., ermüdet den Draht und kann sogar zur Umkehrung der Polarität führen. mindern positive Kohärer ihren Widerstand bei Bestrahlung, entsprechend der von der Welle bewirkten Erschütterung; daß mechanische Erschütterung den Widerstand vergrößert, liegt an der Trennung der Kohärerteilchen (übrigens wäre hier an Auerbachs Versuche zu erinnern, die Verf. offenbar nicht kennt, sonst hätte er sich dieses Argument für seine Theorie gewiß nicht entgehen lassen). In einem Element aus Zinnbleidrähten in Wasser wird der tordierte Draht positiver, der belichtete aber negativer; die Torsionswirkung wird hier als normal angesprochen, die Lichtwirkung ohne Beweisversuch jedoch als subnormal, schwächster Torsion entsprechend, bezeichnet. Englisch.

J. C. Bose. Über die Zugtheorie (strain theory) der photographischen Wirkung. (Proc. Roy. Soc. 70. 185—193. 1902.)

Da der Inhalt dieser Abhandlung sich in der folgenden in erweiterter Form wiederfindet, sei auf nachstehendes Referat verwiesen.

Jagadis Chunder Bose. Molekulare Zugtheorie des Sehens und der photographischen Wirkung. (Journ. Roy. Phot. Soc.; Brit. Journ. of Phot. 49. 590—593; 608—612; 627 bis 629. 1902.)

Eine Anzahl photographischer Vorgänge, zu denen Verf. auch die Entstehung des latenten Bildes rechnet, können durch chemische Reaktionen nicht genügend erklärt werden. Latente Bilder entstehen auch auf reinen Metallplatten oder Glastafeln durch Licht und durch elektrische Entladungen. Zur Entdeckung derselben dienen vier Methoden: I. benützt man die Änderung der Adhäsion (soll wohl richtiger heißen der Kapillarkonstanten. Ref.) wie bei der Daguerreotypie, den Hauchbildern; 2. die Änderung der chemischen Reaktionsfähigkeit, wie bei der Entwickelung, doch ist diese Methode für Untersuchungen die untauglichste; 3. kann man die Änderung der E.M.K. eines in den vorstehenden Referaten beschriebenen Elements aus gleichen Materialien in Wasser oder photoelektrischer Elemente, und 4. endlich die Widerstandsänderung beobachten, welche ein Stoff unter verschiedenen Bedingungen erleidet. Nun werden die vorstehend referierten Versuche, welche die

Wirkung des Lichts als Zugwirkung erklären sollen, eingehend beschrieben und ein neuer über die durch Reibung verursachte mechanische Änderung eines Drahtes, gemessen am Widerstand, beigefügt. Alle Körper, meint Bose, seien gegen Licht im weitesten Sinne empfindlich, wie alle auf mechanischem Zwang durch Änderung ihrer elektrischen Konstanten reagieren; nur auf die zur Selbsterholung nötige Zeit kommt es an, ob die Lichtwirkung zur Erscheinung kommt oder wie lange sie beobachtbar bleibt. Die Lichtwirkung bleibt lange beobachtbar, wenn die Elastizitätsgrenze eines lichtempfindlichen Stoffs durch den von der Lichtwirkung geübten Zug überschritten wird, oder wenn ein "Verzögerer" die Selbsterholung verhindert. Ref. hat bereits 1808 eine ähnliche Vorstellung benützt, um die Erscheinungen bei intermittierenden Belichtungen verständlich zu machen, ohne damit diese Mechanik für mehr als ein Bild zu halten. (Naturforschervers. Düsseldorf 1898. Archiv wiss. Phot. I, 117. 1899.) Bei den Bildern von Moser und Waterhouse (auf reinem Ag und Au) soll eine solche Überschreitung der Elastizitätsgrenze ebenfalls die Ursache der Bildentstehung sein.

Es folgt die Theorie des Sehens. Verf. hat ein künstliches Auge gebaut, das für Lichtwellen von 1/50000 Zoll bis zu mehreren Meilen Länge empfindlich war. Über die Art dieses Kohärers ist leider nichts näheres bemerkt; die künstliche Retina erholt sich natürlich freiwillig. Ein Froschauge, das eine unpolarisierte Elektrode in der Hornhaut, die andere im Nerv trägt, zeigt bei Lichtwirkung eine Änderung der E.M.K., die nach Aufhören der Belichtung zurückgeht; ebenso verhält sich etwa bromiertes Silber gegen Ag in Wasser. Die Maximalwirkung tritt erst nach einiger Zeit ein, die Erholung braucht länger bei starken Lichteindrücken als bei schwachen. Dasselbe kann beim Auge beobachtet werden, das Nachbild des Rauches von brennendem Magnesium verschwindet schneller als das des Mg; überhaupt sind alle Erscheinungen des natürlichen und künstlichen Auges identisch. Bei nur kurzer Belichtung ist das Nachbild positiv, ohne Umkehrung und Oscillation, und nur die Fortsetzung des eigentlichen Bildes. Wird die Silberzelle sehr intensivem Licht ausgesetzt, erfolgt nach Aufhören desselben nicht einfache Erholung, sondern Weiterschwingen über die Ruhelage in der Richtung der Lichtwirkung hinaus; die Erholung wird oscillatorisch. Ähnliches soll bei Nachbildern beobachtet werden, für die die allgemeine Annahme der Ermüdung also falsch wäre. Normale Augen sehen nicht gleichzeitig gleich gut die oscillierenden Nachbilder; wird im Stereoskop dem linken Auge ein nach links geneigter Ausschnitt einer Platte, dem rechten ein nach rechts geneigter gezeigt, so addieren sich beide zu einem Kreuz; werden die Augen geschlossen, so erscheinen die Nachbilder abwechselnd den Augen und man gewahrt die Ausschnitte ge-(Der Versuch ist sicher recht schwierig; ich habe ziemliche Übung in solchen Dingen, aber es ging eben nicht. Ref.) Weise blickt man mit beiden Augen auf zwei verschiedene Schriften, der Gesamteindruck ist ein Gewirr; schließt man aber die Augen, werden die Schriften nacheinander deutlich. Die Oscillationen sollen 4-7 Sekunden andauern. Die Nachbilder selbst sollen oft sehr lange Zeit anhalten. Blitze und Entladungen erscheinen häufig im Hauptast hell, in den Seitenästen und den Rändern des Hauptastes dunkel; hier liegt die Intensität der dunkeln Stellen unter der die normale Veränderung verursachenden Intensität und veranlaßt so einen dem normalen entgegengesetzten Eindruck. Nun werden organische Körper durch Gifte ganz oder teilweise unempfindlich; dasselbe läßt sich durch geeignete Reagentien bei den mechanischen Analoga erreichen. Erwärmung oder Ausglühen erhöht die Empfindlichkeit eines Drahtes; Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> steigert die der Silberzelle, KBr vermindert sie.

Stärkere Reizung verursacht stärkere molekulare Veränderung, aber beide sind einander nicht proportional; man findet im Verlauf ausgesprochene Parallelität mit der photographischen Schwärzungskurve. Schwache Reize, von denen ein einzelner keine Veränderung hervorbringen könnte, addieren sich photographisch, photoelektrisch und in der Wellenwirkung auf den Koharer, sie haben ihr Analogon in der mechanischen Erschütterung, die auch erst die Trägheit der Materie überwinden muß, ehe die Änderungen der elektrischen Konstanten eintreten, Hiermit hat man eine Erklärung der photochemischen Induktion. Das Produkt aus Lichtintensität in Belichtungszeit kann während der Induktionsperiode kein Maß für die Wirkung des Lichts abgeben; man mag es dafür ansehen, wenn die Wirkung gleichförmig fortschreitet. Die Selbsterholung gibt eine Erklärung für die kleinere Wirkung intermittierender Belichtungen (vom Ref. als "Abklingen des Lichteindrucks" bezeichnet; l. c.). Aber der Lichteindruck kann nicht durch die gesamte Bestrahlung bedingt sein, er muß abhängen von der Zeit. Die kurze Einwirkung vermag wohl wie bei den Torsionsversuchen (s. o.) eine Umkehrung herbeiführen, wie die verlängerte Exposition die Polarisation bewirkt Englisch.

#### Physiologische Optik.

Em. Rádl. Untersuchungen über die Lichtreaktionen der Arthropoden. Pflügers Archiv f. d. g. Physiologie, 87. Band 8/9, Bonn 1901.

Verf. geht aus von der bei einer Reihe von Arthropoden charakteristisch auftretenden Erscheinung des "Schwebens", d. h. von der Tatsache, daß die Tiere oder Gruppen von Tieren während einer unter Umständen sehr langen Zeit ein enges Raumgebiet nicht verlassen, sondern in ihm entweder (je nach der Spezies) so gut wie unbeweglich in einem Punkte hängen bleiben, oder in regelmäßigen Bahnen, z. B. in Achterkurven, Pendelbewegungen, Sinusoiden, oscillieren. Weitaus in den meisten Fällen läßt sich dabei irgend ein auffallender Gegenstand, ein Pfahl, ein Feldweg, ein Baumast u. s. w., angeben, zu dem die schwebenden Tiere und Schwärme "orientiert" sind. Verf. glaubt, daß von den für die Erscheinung maßgebenden Bedingungen die Lichtverhältnisse den größten Einfluß haben und definiert zur weiteren Untersuchung des Problems die zwei Begriffe "Lichtfeld" und "Lichtkraft"

Das Gebiet derjenigen Punkte um einen Gegenstand herum, in denen ein Organismus "Lichtreaktionen" auf diesen Gegenstand zeigt, ist das Lichtfeld dieses Gegenstandes in Beziehung auf den betreffenden Organismus ("Lichtreaktion" setzt der Verf., um das Wort "sehen" zu vermeiden; unter "Lichtreaktion" versteht er "die Mannigfaltigkeit der Erscheinungen, welche aus den Beziehungen des Organismus zum Lichte folgen"; "Sehen" ist nur ein Spezialfall dieser Reaktion). verhältnisse eines Punktes des Lichtfeldes, sofern durch dieselben eine ganz bestimmte Reaktion des Tieres bedingt wird, nennt Vers. die "Lichtkraft" dieses Punktes. Aus einer Reihe von Beobachtungen im Freien schließt nun der Verf., daß die Insekten an Stellen bestimmter Lichtkrast schweben. Bleibt das Lichtseld dasselbe, so sind die Insekten auf irgend eine Art an den gewählten Ort gebunden, so zwar, daß sie, oftmals fortgescheucht oder ihn willkürlich für momentane Exkurse verlassend, wieder und wieder und in kürzester Zeit zu ihm zurückkehren, um das Schweben fortzusetzen. An diesem Ort sind die Tiere durch eine Kraft gehalten, welche im stande ist, entgegengesetzt wirkenden anderartigen Kräften Widerstand zu leisten, während durch Änderung des Lichtfeldes der Ort leicht verschoben werden kann. Der Wind z. B. vermag, solange er nicht so stark ist, daß die Tiere überhaupt nicht schweben, nur eigentümliche Modifikationen der Schwebebahnen zu bewirken, etwa aus Achterkurven schmale einfache Bögen zu machen, welche dazu dienen, den Schwarm trotz dem Winde am selben Orte, zum selben Gegenstand orientiert zu halten. Ein ähnliches Bestreben, den Ort festzuhalten, zeigen auch Insekten, welche auf der Wasseroberfläche "schweben" (Gyrinus), gegenüber der Strömung.

Eine andere Art der Lichtreaktionen der Arthopoden ist der Phototropismus, d. h. das Vermögen, sich in einem Lichtfelde, welches eine Mannigfaltigkeit der Lichtkraft aufweist, in einer bestimmten Richtung orientieren zu können. Verf. konnte durch Beleuchtung von unten bei verschiedenen Arten, besonders bei Wassertieren, in der Regel Störung der regulären Körperhaltung erzielen (Rückenlage). Dabei kann häufig ein "Wettstreit der Reize" beobachtet werden (Reiz des Geotropismus, Niemals konnte Verf. bei Kaulquappen, Tritonenlarven der Unterlage). und ausgewachsenen Tritonen derartig phototrope Erscheinungen bemerken, so daß es scheint, als ob der Einfluß ausgebildeter Gleichgewichtsorgane (diese Tiere besitzen Statocysten) durch Lichtverhältnisse nicht überwogen werden kann. Das legt den umgekehrten Schluß nahe, daß die wie angegeben phototropisch reagierenden Arthropoden kein differenziertes Gleichgewichtsorgan besitzen. — Versuche des Verf., die Reaktion der Arthropoden auf Farben betreffend, fielen völlig negativ aus.

Otto Weiss. Das Verhalten der Akkommodation beim stereoskopischen Sehen (aus d. physiol. Institut der Universität Königsberg i. Pr.). Pflügers Archiv f. d. g. Physiologie, 88. Band, 1/2. Bonn 1901.

Verf. beobachtete an sich das Gefühl einer Akkommodationsanstrengung, wenn beim stereoskopischen Schen der Blick von im Bilde

ferner gelegenen Punkten zu näheren überging. Die genauere Untersuchung konnte feststellen, daß in der Tat dabei stattfand: 1. eine deutliche Verengerung der Pupille (zu meiden sind bei der Anstellung des Versuches natürlich beträchtlichere Helligkeitsunterschiede der fixierten Punkte); 2. eine deutliche Vorwölbung des Pupillarrandes und des vorderen Linsenkonturs, die bei seitlicher Betrachtung ohne weiteres sichtbar war (bekanntlich wird die Akkommodation so gut wie ausschließlich durch Änderung der vorderen Linsenfläche geleistet); 3. die typische Änderung desjenigen der sog. Purkinje-Sansonschen Spiegelbildchen, welches von der vorderen Linsenfläche herrührt: beim Überspringen des Blickes vom ferneren zum näheren Bildpunkte wurden zwei solche Bildchen sowohl selbst, als auch ihr Abstand kleiner. Verf. weist rechnerisch nach, daß die Größe der auftretenden Akkommodationserscheinungen nicht erlaubt, sie auf einfach synergisches Wirken der geringen nötigen Konvergenzzunahme zurückzuführen, welche in dem untersuchten Falle 18', 11", 52 betrug, eine Konvergenzzunahme bei welcher niemals Pupillenverengerung eintritt. Auch die mit diesem Winkel synergisch verbundene Zunahme der Linsendicke und vorderen Linsenkrümmung erreicht entfernt nicht sichtbare Beträge. Der Widerspruch, daß trotz des Akkommodationswechsels die stereoskopischen Bilder scharf erscheinen, löste sich bei dem Versuche, die Akkommodationszunahme zu messen: es zeigte sich, daß dieselbe nicht bestehen bleibt, sondern wieder nachläßt, jedoch langsamer, als sie eingetreten ist. Verf. führt die Erscheinung vielleicht auf einen durch die Vortäuschung des Körperlichen ausgelösten Impuls zurück, denkt aber auch daran, daß möglicherweise der durch die Vortäuschung des Körperlichen ausgelöste Impuls sich sowohl auf Konvergenz als auf Akkommodation bezieht, daß jedoch die Konvergenzbewegung schneller gehemmt werden kann. Die überschüssige Akkommodation wäre also dann doch eine synergische, jedoch ohne die dazu gehörige überschüssige Konvergenz wirklich zustande gekommen zu sein brauchte.

Der Arbeit ist eine "Tabelle der zur Akkommodation auf verschiedene Entfernungen nötigen Linsenwölbungen" beigegeben. Breyer.

A. Brückner und E. Th. v. Brücke. Zur Frage der Unterscheidbarkeit rechts- und linksäugiger Gesichtseindrücke (aus dem physiol. Institut der Universität Leipzig). Pflügers Archiv f. d. g. Physiologie, 90. Band 5/6, Bonn 1902.

Es war behauptet worden (Heine in den klinischen Monatsblättern für Augenheilkunde, Jahrgang 39, Band 2), "daß dem sinnlichen (zentripetalen) Eindruck als solchem die Eigenschaft der Unterscheidbarkeit anhastet", daß ihm also etwa ein Lokalzeichen zukomme. Dies würde mit dem erprobten Ersolg einer Reihe von Prüfungsmethoden auf Simulation einseitiger Blindheit im Widerspruch stehen, da diese Methoden eben darauf beruhen, daß eine Unterscheidbarkeit im angegebenen Sinne nicht möglich ist. Die Vers. kamen denn auch zu negativen Ergebnissen, wenn unter genügenden Kautelen bei Versuchen

mit haploskopischen Vorrichtungen 1) beide Augen am Sehakt beteiligt waren. War iedoch ein Auge vom Sehakt ganz ausgeschlossen, so konnte in der Regel angegeben werden, welches das ausgeschlossene und welches das sehende war. (Am besten werden diese Untersuchungen im Dunkelzimmer ausgeführt mit einen entfernten, kleinen, leuchtenden Punkt (Diaphragmaöffnung) als Objekt, wobei besondere Sorgfalt darauf zu verwenden ist, daß die Netzhautperipherie vom Sehakt ausgeschlossen wird. Da das rechte und das linke Gesichtsfeld nicht kongruent sind, wäre bei einer diffusen Erleuchtung desselben die Unterscheidung möglich. Da nun die Netzhautperipherie für Farben wenig empfindlich und die weiße Valenz bei Rot sehr gering ist, setzten die Verfasser dem sehenden Auge noch ein rotes Glas vor). Die Versuchspersonen gaben dabei an. daß mit dem rechten Auge gesehen der Punkt rechts, mit dem linken links erscheine. Die Verf. führen diese Erscheinung darauf zurück, daß die meisten Augen konvergieren, wenn ihnen im Dunkelzimmer ein äußerer Blickpunkt entzogen wird. Ist nun ein Auge freigegeben und taucht der leuchtende Punkt auf, so liegt im ersten Moment dessen Bild exzentrisch auf der Netzhaut, und zwar nasalwärts: der Punkt erscheint also dem rechten Auge rechts. Wird durch genügend starke Prismen das Netzhautbild temporalwärts gerückt, so werden die Urteile, ob rechts. oder links gesehen wird, mit größter Präzision verkehrt gegeben. Im Verlauf der Untersuchungen zeigte es sich aber, daß nach einiger Zeit in dem vom Sehakt ausgeschlossenen Auge eine Art Organgefühl auftrat und die Unterscheidung wiederum ermöglichte, ein unangenehmes "Abblendungsgefühl", welches sich z. B. auch bemerkbar macht, wenn von zwei stereoskopischen Bildern das eine mit einem ganz durchsichtigen Pauspapier bedeckt wird. - Die Unterscheidung, welches der beiden Augen den Eindruck empfängt, ist also stets nur indirekt durch Nebenumstände ermöglicht. Brever.

W. Nikolaew. Das Photographieren des Augenhintergrundes der Tiere. (Aus dem Laboratorium des Prof. J. M. Dogiel in Kazan). Pflügers Archiv f. d. g. Physiologie; 93. Band 11/12, Bonn 1903.

Obwohl die ersten Versuche, den Augenhintergrund des lebenden Tieres zu photographieren, weit zurückliegen, sind die bisherigen Erfolge keine befriedigenden gewesen. Die Schwierigkeit liegt in der Beweglichkeit des Auges, den Lichtreflexen, und der Eigenschaft des Augenhintergrundes, nur spärlich aktive Strahlen zurückzuwerfen. Da eine Anordnung analog dem "Ophthalmoskopieren im direkten, aufrechten Bilde" schwer zu handhaben ist, entschloß sich der Verf. nach erfolgloser Nachprüfung derartiger Anordnungen (Guinkoff) dazu, analog dem "Ophthalmoskopieren im indirekten, umgekehrten Bild" erst das durch eine dem Auge vorgesetzte starke Konvexlinse erzeugte reelle umgekehrte

<sup>1)</sup> Anm. des Ref. Eine haploskopische Vorrichtung ist nach Hering eine solche, "mittels welcher jedem Auge ein besonderes Gesichtsfeld dargeboten, der Inhalt beider Gesichtsfelder aber vereint im Sehfelde zur Erscheinung gebracht wird."

Bild als photographisches Objekt zu betrachten. Dazu benützte er das bequem zu handhabende große Liebreichsche Ophthalmoskop, als Lichtquelle das Auerlicht, als Objektiv meist einen Zeissschen Anastigmat 1:6,3 mit einer Brennweite F = 140 mm. Die Lichtreslexe, welche beim Ophthalmoskopieren durch geringe Neigung und Verschiebung der Konvexlinse überwunden werden, brachte Verf. in ähnlicher Weise durch entsprechende Einstellung des Ophthalmoskops zur Seite; nur der sog. "zentralhelle Fleck" konnte nicht aus dem Gesichtsfeld gebracht und mußte daher auf eine möglichst unschädliche Stelle desselben geleitet Als Versuchstier nahm der Verf. die Katze, eins von den Tieren, deren Auge sich von dem des Menschen durch das Tapetum auszeichnet, eine eigentümlich modifizierte Schicht der Aderhaut, welche das Licht reichlich und mit hellem, gelblichgrünem Glanze zurückwirft. Dabei wurden die besten Bilder erhalten, wenn zwischen Lichtquelle und Reflektor des Ophthalmoskops ein Zettnowsches Lichtfilter (Cupr. nitric. 160, 0, acid. chrom. 14, 0, aq. dest. 250, 0) eingeschaltet wurde, allerdings um den Preis längerer Expositionsdauer, welche bei Lumièreschen isochromatischen oder bei Schleußnerplatten 12-15 Sekunden betrug. Durch Lähmung der Tiere mit Curare (intravenös) wurde absolute Unbeweglichkeit sämtlicher willkürlicher Muskeln erzielt; die Pupille wurde durch schwefelsaures Atropin (ebenfalls intravenös) gelähmt und ad maximum erweitert gehalten. Mit Hilfe dieser Methode konnte man an der Füllung der Retinalgefäße die Wirkung der Suffokation und verschiedener Medikamente (Strychnin, Ergotin, Amylnitrit, Chloroform) auf den Kontraktionszustand der Gefäße beobachten und photographisch Die beigegebene Tafel (Reproduktion der Photogramme in Lichtdruck) zeigt, daß die Methode unter solchen bei der Katze möglichen Bedingungen Annehmbares leistet; die Versuche des Forschers am Menschen, der sich nicht curarisieren läßt und der kein Tapetum, sondern einen meist ganz dunkelroten Augenhintergrund besitzt, sind indessen gescheitert, wie mir scheint nicht zum wenigsten deshalb, weil dem Vers. offenbar nicht gerade die neuesten Hilfsmittel der Photographie zur Verfügung gestanden haben. Brever.

#### Spektroskopie, Entfernungsmessung u. s. w.

C. Pulfrich. Über die bis jetzt mit dem Stereokomparator auf astronomischem Gebiete erhaltenen Versuchsergebnisse. (Vierteljahrschr. d. astr. Ges. 37. S. 211. 1902.)

In diesem auf der Göttinger Astronomenversammlung 1902 gehaltenen Vortrag faßt Pulfrich zusammen, was in seinen seitherigen Publikationen vereinzelt ausgesprochen ist und was auch auf den Naturforscherversammlungen gezeigt wurde. Mit einem Buch vergleicht der Vortragende seinen Stereokomparator, das alles Wissenswerte sofort herauslesen lasse, weil der Beobachter nicht mehr auf die Stellung der Stern-

bilder gegeneinander zu achten habe, "sondern auf den geistigen Inhalt, d. i. hier auf die Art und Vollkommenheit der Raumvorstellung". Eine der ältesten Platten, die mit dem Komparator verglichen wurden, sind die berühmt gewordenen Saturnaufnahmen Wolfs, aus denen nun mit Hilfe der wandernden Marke für den Abstand des Planeten von der Erde ein Wert gefunden wurde, der mit dem sonst ermittelten mittleren Abstand nahezu übereinstimmt. Aufnahmen im Meridian zeigen alle Sterne in einer Ebene; bringt man aber vom Meridian abweichende Aufnahmen so in den Komparator, daß die mehr nach Osten erfolgte Aufnahme links liegt, Norden oben und die Ost-Westrichtung der Verbindungslinie der Augen parallel ist, so treten meistens die helleren Sterne hinter die schwächeren zurück. Der Größenunterschied der Sternbildchen bewirkt eine scheinbare Schiefstellung der Scheibchen. Zur Erklärung dieser rätselhaften Erscheinung wird angenommen, daß jedes Sternchen als Spektrum anzusehen sei, dessen Ausdehnung von der Dispersion und Absorption der Luft, der Farbe des Sterns und der Empfindlichkeit der Platte abhängt. Die meridionale Komponente der spektralen Verschiebung ist für eine Sternwarte konstant und nur die Komponente in Richtung der Rektascension kommt zur Geltung. der Verschiebung der Sternbilder, welche ja die körperliche Wahrnehmung bedingt, muß daher geschlossen werden, daß der Schwerpunkt der Spektra heller Sterne weiter ab vom Meridian, d. h. dem roten Ende näher liegt als bei den schwächern Sternen. Der Komparator gestattet zum Zweck der Bestimmung von Niveauflächen das Abtasten z. B. bei Mondaufnahmen, von denen ein Paar dem Vortrag in Reproduktion beigegeben ist, das von Zeiss als Diapositiv bezogen werden kann. Jedem an stereoskopisches Sehen Gewöhnten wird sofort die der Natur natürlich nicht entsprechende Eiform des Mondes im Bild auffallen, auf die auch Pulfrich selbst hinweist. Wir haben nie ein so frappantes Beispiel telestereoskopischer Wirkung gesehen, als in diesem Bildpaar, dessen Einzelbilder in einem Abstand aufgenommen sind, der durch die Libration des Mondes um 140 hervorgebracht wurde, oder linear ausgedrückt mit einem Objektivabstand von 95000 km oder 1/4 des Mondabstandes. Da ein Beobachter mittlerer Sehschärfe Unterschiede des Konvergenzwinkels von 1/4 wahrnimmt, beträgt seine Tiefenwahrnehmung das 7000 fache seines Augabstandes; nun wächst die Tiefenwahrnehmung proportional der angewandten Vergrößerung und dem Augabstand, d. i. im gegebenen Falle dem Aufnahmeabstand der beiden Bildhälften. (Diese Ausdrucksweise möchte leicht zu einer irrtümlichen Auffassung führen; der körperlich wahrnehmbare Raumteil wird nicht absolut größer, er wird nur aus der Nähe in die Ferne gerückt. Ref.) Nimmt man den Erdbahnradius als Objektivabstand, so erweitert sich der Radius der körperlich wahrnehmbaren Raumkugel auf 1,5 Millionen Sonnenweiten, was einer Parallaxe von 0,1" entspricht. Wird die von der Sonne durchlaufene Bahn als Basis des Objektivabstandes genommen, so wird das stereoskopisch wahrnehmbare Feld ein Kreisring, dessen Radius nach einem Jahre fünfmal größer ist als der genannte Wert, und dessen Inhalt proportional dem Kubus der Zeit wächst. Englisch.

E. Hering. Über die Herstellung stereoskopischer Wandbilder mittels Projektionsapparates. Pflügers Archiv f. d. g. Physiologie, 87. Band 5/6/7, Bonn 1901.

Verf. beschreibt seine zu diesem Zwecke im Hörsaal des Leipziger physiologischen Instituts getroffene Vorrichtung. Dieselbe beruht auf dem Prinzip des "Rollmannschen Farbenstereoskops". Dabei werden bekanntlich die beiden Bilder in zwei verschiedenen Farben auf hellen oder dunklen Grund übereinander gezeichnet bezw. gedruckt (Rollmann, in Poggendorffs Annalen der Physik, Band 30 bezw. 90, 1853, zeichnete die Bilder auf hellen Grund: die entgegengesetzte Angabe des Verf. beruht auf einem Irrtum, herübergenommen aus dem "Handbuch der physiologischen Optik" von Helmholtz. Ref.) und hernach durch Brillen betrachtet, deren Gläser entsprechend rechts und links verschieden gefärbt sind. Verf. benutzt eine auch andern Zwecken dienliche Vorrichtung, welche aus zwei mit einander verkoppelten Projektionsapparaten Es werden die gewöhnlichen Doppeldiapositive zerschnitten, die Einzelbilder je in einen der Projektionsapparate gebracht und vor das Objektiv des einen Apparates ein rotes, vor das des andern ein grünes Glas gesetzt, deren Farben so gewählt sind, daß die Gläser gegenseitig die vom andern durchgelassenen Strahlen absorbieren. Das so an die Wand geworfene Bildwerk ist analog einem Farbenstereogramm auf dunklem Grund und erscheint durch entsprechende Brillen, die an die Zuhörer verteilt werden, ohne weiteres körperlich. Ein Übelstand dieser sonst sehr einfachen Methode ist der große Lichtverlust, der mit dem wiederholten Durchgang der Strahlen durch die farbigen Gläser verbunden ist, weshalb sehr starke Bogenlampen erforderlich sind. seitigt ist dieser Nachteil in einer Vorrichtung analog den Farbenstereogrammen auf hellem Grunde, also analog den seit Jahren verbreiteten sog. "Anaglyphen". Die stereoskopischen Doppeldiapositive werden dabei nach dem Vorgange von M. Petzold in Chemnitz mit Hilfe von Chromgelatine und Anilinfarben farbig, das eine Bild rot, das andre grün, hergestellt; die beiden Platten können dann hintereinander in ein und denselben Projektionsapparat gebracht werden und geben durch die farbigen Brillen gesehen ein viel lichteres Bild.

Siehe auch die Referate: Weiss, S. 106, Brückner u. v. Brücke, S. 107 dieses Heftes.

#### Farbenphotographie.

## Die Farbenphotographie nach dem Ausbleichverfahren.

Die Farbenphotographie nach dem Ausbleichverfahren geht zurück auf O. Wieners') grundlegende Arbeit über Seebecks Photochromien und die mechanische Farbenanpassung, und wenn das Verfahren mit einem Namen belegt werden kann, ist es nur mit dem Otto Wieners. Was seine Nachfolger an noch so verdienstvoller Arbeit beigebracht

Digitized by Google

<sup>1)</sup> Wiener, Wied. Ann. 55. 215. 1895. Zeitschr. f. wiss. Phot. 1.

haben, ist eben doch nur Anwendung von Wieners Prinzip. Der erste. der Papier mit lichtunechten Farbstoffen überzog, welche zusammen schwarz gaben, scheint E. Vallot gewesen zu sein. Er benutzte alkoholische Lösungen von Anilinpurpur, Viktoriablau und Curcuma auf gelatiniertem Papier; aber seine Farbstoffmischung war so unempfindlich, daß tagelange Exposition unter einem farbigen Glasbild nötig war, um die Farben in der zu ihrer Eigenfarbe komplementären Beleuchtungsfarbe zum Verschwinden zu bringen. Im September 1001 zeigte mir Neuhauss ein von Karl Worel in Graz nach einem damals noch geheimgehaltenen Verfahren hergestelltes, etwas mattes Farbenbild und zugleich die Ergebnisse seiner eigenen Versuche. Diese mit bewunderungswürdiger Geduld — es handelt sich um die Kombination von mehr als 30 Farbstoffen zu dreien und vieren - wurden bald darauf veröffent-Als Bildunterlage benutzt Neuhauss Porzellanplatten, als Bild-Eiweiß, Collodium u. a. boten als Bildträger keinen träger Gelatine. An Beimischungen zu den Farbstoffen erwies sich Bromsilber als wirkungslos, Ammoniak und die von Ellis<sup>2</sup>) vorgeschlagenen Zusätze von Oxalsäure, Weinsteinsäure für Methylenblau oder Natronlauge bei Methylviolett teils als wenig wirksam, teils vertrugen die Farbstoffe diese Zusätze nicht. Nach Groß beruht das Ausbleichen mancher Farbstoffe auf ihrer Oxydation; und durch Zusatz von Wasserstoffsuperoxyd erzielte Neuhauss in der Tat unter bestimmten Bedingungen erhebliche Reaktionsbeschleunigungen, obwohl manche Farbstoffe (Rubin S, Athylgrün, Malachitgrün) auch H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> nicht vertrugen. Die Gelatine muß nach der Behandlung mit Superoxyd schnell trocknen und soll nicht verhornen; Anhauchen vor der Belichtung erhöht die Empfindlichkeit. Die höchste Empfindlichkeit wird aber nur erreicht, wenn die Schicht mit Glas bedeckt ist, so daß kein Sauerstoff entweichen kann; die durch freiwillige Zersetzung des H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> von diesem befreite Schicht ist halbwegs lichtbeständig. Um die bisweilen entstehenden Bläschen in der Gelatine zu vermeiden, setzt Neuhauss mit dem Vorteil weiterer Empfindlichkeitserhöhung der Schicht Natriumsulfit oder Pyrosulfit zu, die den Sauerstoff absorbieren; solche Platten sind in wenigen Minuten unter dem farbigen Glasbild ausexponiert. Auffällig und für die Theorie der Ausbleichverfahren wichtig ist der beschleunigende Einfluß von Chlorophyll auf die mit ihm gemischten Die Bilder lassen sich endlich ganz lichtecht herstellen, wenn man sie nach der Belichtung in Kupfersulfat badet; das ohnehin schlechte Blau wird noch grünstichiger; Blau soll nach Neuhauss' Angaben übrigens besser kommen, wenn es Collodium zugesetzt und dieses als dünner Unterguß unter der Gelatineschicht verwendet wird. Diese Fixierung mit Kupsersalzen hat Otto N. Witt<sup>3</sup>) bereits 1894 angegeben.

Es lag nun natürlich nahe, Natriumsuperoxyd statt H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> zu verwenden und die Zersetzungsgeschwindigkeit des H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> im Licht durch Ferricyankalium, Persulfate u. s. w. nach Kistiakowsky<sup>4</sup>) zu steigern.

2) Eders Jahrbuch 13. 469, 1899.

3) Witt, Prometheus 1894. p. 625. 641.

<sup>1)</sup> Neuhauss, Phot. Rundschau 16. 1. 1902.

<sup>4)</sup> Kistiakowsky, Zeitschr. phys. Chem. 35. 431. 1900.

Diese Versuche sind vom Referenten und zweifellos von vielen anderen sofort mit Erfolg angestellt worden und in seiner zweiten Mitteilung erwähnt auch Neuhauss¹) den hierdurch erzielten Erfolg. Er gibt zwar an, Na<sub>2</sub>O<sub>2</sub> eigne sich nicht für Gelatine, was Referent nicht bestätigen kann; als Beschleuniger sind Persulfate am besten. Hier sind weitere 35 Stoffe auf Lichtempfindlichkeit untersucht und als besonders günstige Mischung nennt Neuhauss: Erythrosin + Thiazolgelb + Uranin + Auramin + Methylenblau + Chlorophyll (frische Lösung aus Gras); Auramin ist nur tropfenweise zu verwenden, weil es die Empfindlichkeit herabdrückt; die anderen Farbstoffe werden konzentriert tropfenweise unter Umrühren, mit rot anfangend, der H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Gelatine zugesetzt, wobei man sich vor einem Übermaß von Blau hütet, und erst am Schluß wird Ammoniumpersulfat hinzugefügt. Die Farbstoffe werden jetzt fixiert, indem sie Neuhauss mittels Tannin und essigsaurem Natron fällt.

Inzwischen hatte auch Worel<sup>2</sup>) sein Verfahren veröffentlicht. Er benutzt gelatiniertes Papier, das er bei 20° mit alkoholischen Lösungen von Primrose, Viktoriablau, Cyanin, Curcuma, Auramin unter Zusatz von Anethol tränkt. Schwache Farbstoffkonzentration, hoher Anetholgehalt, krästiges Licht verkürzt die Exposition, aber die blasseren Bilder sind weniger lichtbeständig. Anethol ist ein krästiger Ozonbildner, und auch Neuhauss hatte auf Miethes Vorschlag Terpentinöl u. a. als Sensibilisationsmittel versucht; gewiß wären ätherische Öle, wie auch v. Hübl<sup>3</sup>) andeutet, dem Wasserstoffsuperoxyd vorzuziehen, aber die Empfindlichkeit bleibt viel kleiner. Wie bei Neuhauss nach der Selbstzersetzung des H<sub>2</sub>O<sub>3</sub> die Bilder halbwegs beständig waren, werden sie es bei Worel, indem er das Anethol durch ein einstündiges Bad in Benzin entsernt; später hat Worel ebenfalls mit Kupsersalzen fixiert.

Vorerst ist noch viele technische Arbeit zu leisten, ehe das Verfahren einigermaßen brauchbar wird, und ich glaube kaum, daß Neuhauss' Wunsch, es möchten sich möglichst viele Forscher an der Lösung des Problems beteiligen, in Erfüllung gehen wird. Dazu ist das Aus-Probieren der Farbstoffmischungen eine zu große Geduldsache, die sich vielleicht für Fabriklaboratorien eignete, wenn die stark zu bezweifelnde Patentfähigkeit eines Erfolgs dazu verlockte. Aber auf der theoretischen Seite des Problems liegen noch interessante Fragen in Menge, die mit irgend einer Farbmischung studiert werden können. Zunächst die von Neuhauss selbst gefundene Ausbleichungsbeschleunigung eines Farbstoffs bei Anwesenheit von Chlorophyll und das von demselben angegebene Nachbleichen im Dunkeln, wenn dem Superoxyd ein Kistiakowskyscher Beschleuniger zugesetzt war. Die Zersetzung des H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> setzt sich ja dabei im Dunkeln in gegen die Selbstzersetzung gesteigertem Maße fort; merkwürdig bleibt aber, daß nicht vorher belichtete Farbstoffe nur unmerklich bleichen, wenn sie mit reaktionsbeschleunigtem H<sub>2</sub>O<sub>4</sub> in Berührung kommen. Die Annahme von Neuhauss, es bilde

<sup>1)</sup> Neuhauss, Phot. Rundschau 16. 229. 1902.

<sup>2)</sup> Worel, Anzeiger Wien, Akad, 13, 3, 1902; Phot. Corr. 1902. S. 376,

<sup>3)</sup> Eders Jahrbuch 16. 545. 1902.

sich bei der Belichtung des Farbstoffs ein das Ausbleichen befördernder Körper, weil das Ausbleichen zuerst langsam und dann schneller erfolgt, dürfte wenig Wahrscheinlichkeit haben; vielmehr läßt sich diese Erscheinung viel einfacher als Induktion auffassen, und man könnte damit auch das Fortschreiten des Ausbleichens nach der Belichtung im Dunkeln Eine andere Frage wird die sein, wie sich die Farbstoffe etwa in alkalischen und sauren Lösungen oder Gelatine oder wie sich saure und basische Farbstoffe verhalten. Die vom Referenten angestellten Versuche geben noch kein deutliches Bild des Verhaltens; die durch Sulfitzusatz bewirkte schwache Alkalität der Gelatine scheint ja allerdings beschleunigend zu wirken, aber es besteht ein gewisser Widerspruch darin, daß das sauerstoffhungrige Sulfit das Ausbleichen befördert, während es doch eher die Oxydation der Farbstoffe zu verhindern geeignet wäre; andererseits wird es allerdings durch Verminderung des Sauerstoffdrucks in der Schicht die stärkere Zersetzung des Superoxyds begünstigen; höchstwahrscheinlich erklärt sich auf diese Weise die Überlegenheit der weichen Gelatine über harte und andere Materialien als sensibilisierende Bildträger. Englisch.

Sanger Shepherd. Farbenphotographie auf Papier. (Broschüre, Verlag von Sanger Shepherd Co., 5, 6, 7 Grays Inn Passage, Red Lion Street, Holborn WC. 1903.)

Das Neue dieses Verfahrens ist die Anwendung der gewöhnlichen Briefkopiermethode auf Dreifarbenphotogramme. Hat man in üblicher Weise seine Negative durch die Filter hergestellt und davon die Gelatinepositive auf Celluloidfilms nach dem Pigmentverfahren gefertigt, so bleibt das passende Einfärben der Positive und das Übereinanderlegen derselben oder auch nach Lumière das Abziehen der Gelatinereliefs. Aufeinanderlegen oder Abziehen wird hier unnötig; der Farbstoff marschiert aus der gehärteten Gelatine des Positivs in wenigen Minuten in schwach feuchte, weiche Gelatine auf Papierunterlage hinüber, wenn man beide Schichten aufeinander preßt. Da die Menge der Farbe der Dicke des Reliefs und diese der Tiefe der Schatten des Negativs wenigstens angenähert proportional ist, so entsteht also im Übertrag ein farbiges Bild mit annähernd richtiger Modulation. Das Aufeinanderpassen der drei farbigen Bilder dürfte auch hier nicht allzu leicht sein. Das Verfahren ist patentiert und der Inhaber verlangt für die Aufnahme die Anwendung seiner Filter - anders aufgenommene Negativs dürfen nicht nach dieser Methode kopiert werden — und die Verwendung seiner Farben und anderen Materialien. Was schwer zu kontrollieren sein dürfte.

Englisch.

#### Anwendungen der Photographie.

E. Ruhmer. "Die photographische Darstellung von Mikrophon-Stromeurven". (Photogr. Rundschau 1903. S. 53-57.)

Der das Mikrophon passierende Strom wird durch eine Spule geschickt, deren magnetisches Feld die Kathodenstrahlen und damit den Luminescenzfleck einer Braunschen Röhre in der gewöhnlichen Anordnung ablenkt. Um die Stromkurve photographisch zu erhalten, wird in derselben Weise wie es früher von A. Wehnelt und B. Donath (Wied. Ann. 69. S. 861. 1899) geschehen ist, das Bild des hin- und herschwingenden Luminescenzfleckes auf eine photographische Platte durch ein Objektiv entworfen und die Platte senkrecht zur Schwingungsrichtung des Luminescenzfleckes bewegt. Erfolgt die Bewegung der Platte mit gleichförmiger Geschwindigkeit, so liefert diese Anordnung ein richtiges Bild der Stromkurve.

Die Methode stellt, wenn sie einigermaßen deutliche Bilder geben soll, sehr hohe Anforderungen nicht nur an die Leistung der Influenzmaschine und die Lichtstärke des Objektives, sondern auch an die Empfindlichkeit der Platten. Es ist deshalb die Angabe des Verf. wertvoll, das von den untersuchten Momentplatten — von Gebr. Lumière, Schleussner, Westendorp und Wehner — die letzteren sich als bei weitem empfindlichsten erwiesen.

Abgebildet sind in der Abhandlung die Stromkurven des Mikrophonstroms, wenn in das Mikrophon die Vokale a e i o u, die Umlaute a o ü sowie das r hineingesprochen wurde. Die Kurven sind zum Teil von durchaus genügender Deutlichkeit; wo es nicht der Fall ist, muß die mangelhafte Schärfe wohl auf Kosten der Reproduktion gesetzt werden.

#### Photographische Technik.

## Die Entwicklung von Albertscher Collodemulsion.

Albert'sche Collodemulsion wurde bisher fast ausschließlich mit Hydrochinon entwickelt, wobei es vorteilhaft war, die Platte frei zu halten und den Entwickler nur aufzugießen. Die Entwicklung war für große Anstalten kostspielig und nach der Meinung von Meisenbach, Riffarth & Co. habe der Preis des Entwicklers die Anwendung der Albertemulsion beschränkt. Für wenig Geübte war die Art der Entwicklung nicht ganz leicht, die Schalenentwicklung gab nicht das gleiche Resultat, und das mag mitgewirkt haben, daß die für wissenschaftliche Zwecke wichtige, besonders aber für alle Demonstrationen über die Natur der Entwicklung und des latenten Bildes unentbehrliche Collodemulsion nur wenig angewandt wird. Es sei darauf hingewiesen, daß die sich schnell entwickelnde und fixierende, unter dem Wasserhahn in weniger als I Minute ausgewaschene Collodplatte die Umwandlung des Negativs in ein Positiv durch Salpetersäure oder ein Persulfat oder Permanganat, Verstärkung und Abschwächung, Färbung u. s. w. in so kurzer Zeit zuläßt, daß das Wort dem Versuch kaum folgen kann. Deshalb wird es angenehm sein, einen Schalenentwickler zu haben, der die möglichen Schlieren der alten Entwicklung ausschließt. Meisenbach, Riffarth haben in Verbindung mit Dr. Roelig folgende Vorschrift ausgearbeitet:

- A. 2000 ccm Wasser, 200 g Acetonsulfit (Bayer), 800 g Pottasche.
- B. 15 g Hydrochinon, 100 ccm Methylalkohol, 10 g Edinol, 100 ccm Wasser. (Das Edinol wird in Wasser gelöst und dem in Alkohol gelösten Hydrochinon zugesetzt.)

C. 100 g Bromkalium, 200 ccm Wasser.

Zum Gebrauch nimmt man 100 ccm Lösung A, 10 ccm B, 10 ccm C und 1,5 l Wasser.

Der Entwickler arbeitet langsamer und soll sehr billig sein, was freilich für unsere Zwecke sich nicht geltend machen wird. ("Photographische Kunst".)

Englisch.

## Prinzip des Sigriste-Verschlusses. (3 Abbildungen.)

Man sagt gewöhnlich, der Rouleauverschluß vor der Platte lasse die volle Ausnützung der Lichtstärke des Objektivs zu und die sog, wirksame Wirkungszeit falle mit der tatsächlichen Öffnungszeit zusammen. gilt, da bisher aus konstruktiven Gründen das Rouleau immer wenigstens 6, oft sogar 12 mm von der Platte entfernt ist, annähernd für große Schlitzbreiten, gegen die die Austrittspupille (A. P.) des Objektivs klein ist, es gilt nicht mehr für schmale Schlitze. Eine einfache geometrische Konstruktion zeigt, daß im ersten Fall die Wirkung der von den Rändern der A. P. auf die Schlitzränder gesandten Strahlen klein ist, gegen die Gesamtlichtmenge, die durch das Objektiv geht; bei schmalen Schlitzen fallen aber diese "Halblichter", wenn der Ausdruck als Analogon zu Halbschatten gestattet ist, sehr gegen das "Kernlicht" ins Gewicht. Der Effekt ist der, daß, wie bei Blendenverschlüssen, bei Verschlüssen vor oder hinter dem Objektiv, Teile der Platte Licht bekommen, ehe die ganze Intensität des durch das Objektiv gehenden Lichts wirkt, oder noch Licht bekommen, wenn die ganze Lichtintensität schon nicht mehr wirkt. Das bedeutet für die Praxis, daß die Bewegung eines Objekts sich während der ganzen Zeit, während der ein Plattenteil Licht erhält, abbildet, aber während dieser ganzen Zeit hat nicht die volle Intensität gewirkt. Der Nutzeffekt ist kleiner geworden, als dem Idealfall entspricht. So lange man wesentlich auf lichtschwächere Objekte angewiesen war, mag der gerügte Fehler nicht immer von Bedeutung gewesen sein, es kam eben darauf hinaus, als habe die Platte eine schwache Vorbelichtung erfahren, die nicht zur Bilderzeugung ausgereicht hatte; das anderte sich bei gutem Licht allerdings, und vollends durch die heute zu Gebot stehenden lichtstarken Objektive. Hätte man wohl den kleinern Nutzeffekt, der ja nicht anders als eine Abblendung wirkt, eher in Kauf nehmen können, die Lichtstärke ließ den Wunsch nach noch schnelleren Verschlüssen, nach noch größerer Schärfe des Bildes entstehen. Beides läßt sich mit den alten Verschlüssen nicht erreichen; eine übermäßige Rouleaugeschwindigkeit ist durch technische Bedingungen, eine zu kleine Schlitzbreite durch optische ausgeschlossen, und gerade die letzten mehrten sich mit vergrößerter Objektivöffnung. Dr. Krügener versuchte an das gewöhnliche Rouleau, dessen Leistungsfähigkeit für die meisten Zwecke natürlich ausreicht, bis herab zu Expositiven von 1/1000 Sekunde, einen konischen Ansatz zu befestigen (D.R.G.M.); die Lösung des Pro-



Möwe.

Aufnahme aus 4 m Abstand von G. Krauss, Stuttgart.

Sigriste-Verschluss, Unar F/5, 1/2000 Sek. Exposition.

Zürich, Febr. 1903.

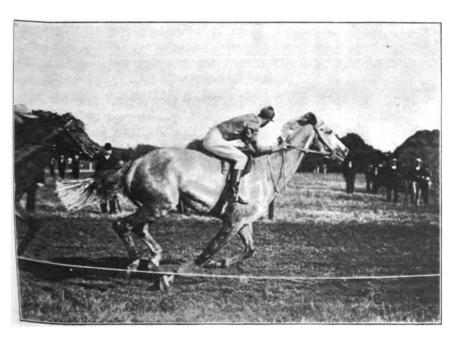


Möwe nach Brot schnappend.

Aufnahme aus 4 m Abstand
von G. Krauss, Stuttgart.

Sigriste-Verschlufs, Unar f/5,
1/2000 Sek. Exposition.

Zürich, Febr. 1903.



Rennen zu Weil. Aufnahme von G. Krauss, Stuttgart. Juni 1902. Planar f/4, 1/2800 Sek. Exposition. Sigriste-Verschluss.

blems bringt aber erst die Sigriste-Camera. Hier bewegen sich in 0,1 mm Abstand von der Platte zwei Messingschneiden, ähnlich den Kollimatorspalten unserer Apparate, die mit einem gegen das Objektiv offenen Balge verbunden sind. Schneiden und Balg bewegen sich miteinander, alles ist in einen konischen Kasten eingeschlossen, so daß die Platte nur durch den Spalt Licht bekommen kann. Der Apparat hat die französische Wechselvorrichtung mit Stahlband; seine Dimensionen sind an der Basis 148:148, beim Objektiv 112:112, die Länge 185 mm; sein Gewicht ohne Objektiv mit 12 Platten 9:12 an 2 kg. Die Schlitzbreite und Geschwindigkeit sind regulierbar; und zwar übersetzt ein Mechanismus Federspannung und Breite des Schlitzes in Expositionszeiten, die an einer Skala abgelesen werden können; dabei sind durch Anbringen einer zweiten Skala auch die richtigen Expositionen ablesbar, welche entstehen, wenn der Schlitz sich nicht normal von oben nach unten, sondern von links nach rechts bewegt, richtige Expositionen natürlich, soweit bei so veränderlichen Dingen wie die Federspannung eines Verschlusses von einiger Konstanz gesprochen werden kann; doch gibt die ganze Ausführung des Verschlusses in Metall ein höheres Maß der Sicherheit als bei anderen Apparaten, und für das Studium sehr rascher Bewegungen wird sich der Sigriste-Verschluß gewiß bewähren. Unsere Reproduktionen, deren Originale wir Herrn Krauss-Stuttgart verdanken, zeigen deutlich die mit dem Apparat erreichbare Schärfe. Das sich senkrecht zur Objektivachse bewegende Rennpferd ist <sup>1</sup>/<sub>2800</sub> Sek., die Möven sind aus 4 m Abstand <sup>1</sup>/<sub>2000</sub> Sek. belichtet. Englisch.

#### Neue Preislisten.

# Voigtländer & Sohn, A.-G., Braunschweig. Hand- und Stativ-Cameras.

Die vornehm ausgestattete Liste enthält eine Reihe prächtiger Aufnahmen, welche die Leistungen der Voigtländerschen Objektive und der neuen Kammern dieser Firma treffend veranschaulichen. Die Aufnahmen mit der Mano-Camera mit Schlitzverschluß vor der Platte zeigen insbesondere, welch' ausgezeichneten Resultate auch mit diesem zu erzielen sind, und der Erfolg dieser Kamera hat überhaupt die Firma zur Fabrikation von Apparaten veranlaßt.

Der Edinolstreit. Ein Urteil des Berliner Landgerichts I erklärt die Kollision des Edinolpatents (m-Amido-o-oxybenzylalkohol) der Farbenfabriken vorm. Bayer & Co. mit dem Rodinalpatent (p-Amidophenol) der A.-G. f. Anilinfabrikation. Die unterlegenen Farbenfabriken haben Berufung eingelegt.

Für die Redaktion verantwortlich: Dr. E. ENGLISCH in Stuttgart.

## Zeitschrift für willenschaftliche Photographie, Photophysik und Photochemie

I. Band. 1903. Heft 4.

# Sensitometrische Prüfung gewöhnlicher und orthochromatischer Platten.

(Vortrag, gehalten am 4. Juni 1903 in der Abteilung für Photochemie des V. Internationalen Kongresses für angewandte Chemie in Berlin.)

Von I. M. Eder in Wien.

Die technisch leicht durchführbare Empfindlichkeitsmessung photographischer Platten und die Charakterisierung ihrer Farbenempfindlichkeit ist für die angewandte Photographie wichtig und gehört zu den häufig vorkommenden Arbeiten der Versuchsanstalten. Derartige Messungen lassen sich, selbst wenn man von der eigentlichen Spektrophotometrie absieht 1), mit einer befriedigenden Genauigkeit und mit einfachen Hilfsmitteln durchführen. Der folgende Arbeitsvorgang ist das vorläufige Ergebnis einer Reihe von Versuchen, welche ich an der k. k. Graphischen Lehr- und Versuchsanstalt in Wien anstellte.

## I. Die Bestimmung des Schwellenwertes mittels Scheiners Sensitometer

geschieht mit dem großen Modell dieses Sensitometers, angesertigt bei Mechaniker Töpser in Potsdam<sup>2</sup>).

Zeitschr. f. wiss. Phot. 1.



<sup>1)</sup> Vergleiche meine Abhandlung: System der Sensitometrie photographischer Platten. I. Abhdl. 1899, Sitz.-Ber. der Kais. Akadem. d. Wiss. Wien, Mathem. naturw. Kl. Bd. CVIII. Abt. IIa, ferner Phot. Corr. 1900. p. 241.

<sup>2)</sup> Dieser mein Vorschlag wurde vom III. Kongreß f. angew. Chemie 1898 (Wien) Phot. Corr. 1898. p. 469, akzeptiert. Die Einrichtung des Scheinerschen Sensitometers s. Eder, System der Sensitometrie. 1899. p. 5; Phot. Corr. 1898. p. 471; Ausf. Handbuch d. Phot. Bd. III. 5. Aufl. 1903.

Man belichtet für technische Proben mit einer Scheinerschen Benzinlampe im Abstande von I m während einer Minute — für genaue Arbeiten zur absoluten Sensitometrie ermittelt man normale Scheinergrade dadurch, daß man eine frei brennende Hefnersche Amylacetatlampe im Abstande von 3.637 m (d. i. die Distanz der Dochtachse von der sensiblen Plattenschichte) aufstellt und eine Minute belichtet. Man kann dann auch die chemische Leuchtkraft der jeweilig verwendeten Benzinsorte 1) auf Amyllicht reduzieren 2).

Die Entwicklung geschieht mit einem "langsam" sowie mit einem "rapid" arbeitenden Entwickler, z. B.:

- a) mit Pyrogallol-Soda (ohne Bromzusatz) während 5 resp. 10 Minuten;
- b) mit Metol-Soda, ebensolange.

Auf diese Weise findet man den Schwellenwert unter den für Platten günstigsten Umständen für einen langsamen und einen rapiden Entwickler.

Fixierung: Saures Fixierbad.

Als der Schwellenwert (die "Empfindlichkeit") der Platte gilt die letzte, eben noch sichtbare Bildspur.

Vergleicht man die Sensitometerskalen zweier Plattensorten durch Übereinanderlegen der Streisen, so ist bei gleichem Schwellenwert jene Plattensorte praktisch die empfindlichere, welche die schwachen Nummern besser gedeckt und besser voneinander getrennt zeigt; diejenige ist die weichere, welche die intensivsten Sensitometernummern noch besser getrennt (einigermaßen transparent) ausweist. Standards für weniger empfindliche und kräftig arbeitende, sowie für rapide und zart arbeitende Platten lassen sich unschwer im Handel finden. (Dies wurde durch einige Proben des Vortragenden demonstriert.)

a) Gewöhnliche Trockenplatten des Handels sollen die mittlere Empfindlichkeit von 10° Scheiner besitzen, Rapidplatten von 13 bis 14° Sch.; Extrarapidplatten von 16—17° Sch. und darüber finden sich heute bei guter Gradation und befriedigender Klarheit³) nicht selten im Handel.

<sup>1)</sup> Über den Einfluß derselben s. System der Sensitometrie photographischer Platten. II. Abh. 1900. p. 4.

<sup>2)</sup> S. Eder, System der Sensitometrie photographischer Platten. II. Abhdl. 1900. p. 10 und Eders Ausf. Handbuch d. Phot. Bd. III. 5. Aufl. p. 211.

<sup>3)</sup> Über Bestimmung des sog. "Schleiers" bei Trockenplatten s. Eder, Phot. Corr. 1899. p. 529 u. 713 und Eders Ausf. Handb. d. Phot. Bd. III. 5. Aufl. p. 234.

b) Orthochromatische (oder panchromatische) Trockenplatten zeigen bei der Sensitometerprobe mit Benzinlicht (Abstand 1 m) eine hohe Empfindlichkeit gegen das gelbliche Kersenlicht, viel höher als ihrer relativen Empfindlichkeit bei Tageslicht entspricht 1). Trotzdem gibt die Probe im Scheinerschen Sensitometer gewisse Anhaltspunkte: Eine orthochromatische Platte von 10—11 ° Sch. (Benzinlicht oder Amyllicht) 1) weist nach meinen Versuchen eine praktisch schlechte Tageslicht-Empfindlichkeit auf (kann nicht gut für Momentaufnahmen im Freien benutzt werden); orthochromatische Platten von mittlerer Gesamtempfindlichkeit zeigen 14° Sch.; rapide orthochromatische Platten des Handelssollen 17—19° Sch. haben.

## IL Messung der Gesamtempfindlichkeit orthochromatischer Platten bei Tageslicht.

Man zieht zur Vergleichung eine gewöhnliche schleierlose Bromsilbergelatinetrockenplatte heran, deren Empfindlichkeit im Scheinersensitometer genau bekannt ist, z.B. eine Schleußnertrockenplatte, welche durchschnittlich 11—12° Sch. zeigt. Mit dieser vergleicht man bei Tageslicht die Empfindlichkeit der orthochromatischen Platte und gibt dann an: "Die orthochromatische Platte braucht bei Tageslicht dieselbe Expositionszeit wie eine gewöhnliche Bromsilbergelatineplatte von x° Sch."

Für derartige Versuche benutze ich ein Röhrenphotometer eigener Konstruktion<sup>3</sup>), dessen Bohrlöcher nicht in arithmetrischer Progression zunehmen, wie bei H. W. Vogels Röhrenphotometer, sondern in Helligkeitsabstufungen nach einer geometrischen Progression, welche genau den Scheinergraden entspricht. Bei meinem Röhrenphotometer wird die geringste Helligkeit durch ein Bohrloch von 0.5 mm Durchmesser am Ende einer 10 cm langen Röhre erzeugt (Nr. 20 meines Photometers), während die hellste Stelle (Nr. 1) 25 Löcher à 1 mm aufweist.

Die Helligkeitsgrenzen liegen also zwischen 1 und 100. Das einfallende Licht muß diffus gemacht werden, damit es die am



<sup>1)</sup> Vergl. Eders Ausf. Handb. d. Phot. Bd. III. 5. Aufl. p. 633.

<sup>2)</sup> Beide sind in ihrer Farbentönung nicht ganz identisch.

<sup>3)</sup> Auf Scheiners Sensitometer bezog ich mein System der Sensitometrie und führte dies auch konsequent bei diesen Untersuchungen weiter.

anderen Ende der Röhren angebrachten photographischen Platten gleichmäßig schwärzt. Man kann das Licht durch Reflexion von weißem Papier zerstreuen, und benötigt dann mit meinem Röhrenphotometer, bei einem Abstande desselben vom weißen Zeichenpapier von ca. I m, in der Nähe eines Zimmerfensters, einige Sekunden Belichtungszeit; eventuell kann man auch 6 übereinandergelegte mattierte, farblose Gläser vor die Öffnung des Photometers bringen und das Licht auf diese Weise diffus machen.

Fig. 1 zeigt die Vorderansicht meines Röhrenphotometers, welches dreiteilig ist und in welches Glaswannen (Flüssigkeitsfilter



Fig. 1.

von I cm Schichtendicke u. s. w.) eingeschoben werden können; diese letztere Anordnung ist für Zwecke des Dreifarbendruckes, sowie zur Prüfung des Effektes von Lichtfiltern von Wert. Durch eine einfache Vorrichtung kann man jeden Photometerteil einzeln oder alle drei gleichzeitig belichten.

Vergleicht man nicht nur die Schwellenwerte der geprüften Platten, sondern auch die Deckkraft der Mitteltöne, so kann man die praktische Empfindlichkeit (Belichtungszeit) der zu prüfenden orthochromatischen Platten bei Tageslichtaufnahmen mit großer Sicherheit bestimmen. Ähnliches gilt für Proben, welche auf Dreifarbenphotographie Bezug haben.

III. Untersuchung der orthochromatischen Platte einerseits auf Blauviolett-Empfindlichkeit<sup>1</sup>), andererseits auf Farbensensibilisierung für die optisch hellen Strahlen:

Rot-Gelb-Grün.

Für die Charakteristik der Platte ist es nun vor allem von Wert, zu wissen:

- a) welchen Anteil an der gesamten Lichtempfindlichkeit die Eigenempfindlichkeit des Bromsilbers gegen Blauviolett hat,
- b) wieviel insgesamt der Effekt der Sensibilisierung für Rot-Gelb-Grün ist.

Zu diesem Zwecke schneide ich das Spektrum durch blaue helle Lichtfilter ungefähr bei  $\lambda = zirka$  490 (also nächst der Fraunhoferschen Linie F) in zwei Teile²). Das Blaufilter besteht aus einer Lösung von 25 g kristall. Kupfervitriol, Ammoniak und Wasser zum Gesamtvolumen von 1000 ccm gelöst; es läßt wesentlich nur Strahlen durch, welche der Eigenempfindlichkeit der Bromsilbergelatine bei normalen Belichtungen entsprechen. Das Gelbfilter besteht aus einer Lösung von 40 g Kaliummonochromat zum Volumen von 1000 ccm gelöst; es schneidet die blauvioletten Strahlen ab und läßt nur solche Strahlen durch, welche die Farbensensibilisierung umschließen.

## A) Prufung hinter Blau- und Gelbfiltern bei Bensin- oder Amyllicht.

Die im Vorhergehenden erwähnten blauen und gelben Lichtfilter werden in I cm dicker Schicht vor die Benzinlampe eines Scheinersensitometers bei <sup>1</sup>/<sub>3</sub> m Abstand (oder Amyllampe bei entsprechender Distanz) gestellt und die Platte wird I Minute lang im Scheinersensitometer belichtet, und zwar:

<sup>1)</sup> Wir wollen zunächst hierin auch die Ultraviolett-Empfindlichkeit mit einschließen.

<sup>2)</sup> Diese Teilung des Spektrums in 2 Teile ist nur eine annähernde und keine ganz genaue, weil die Absorptionsbänder des Blau- und Gelbfilters nicht scharf aneinandergrenzen, sondern allmählich ineinandergreifen. Es bleibt bei kurzen Belichtungen eine kleine Lücke zwischen beiden; bei mittleren stoßen sie knapp nebeneinander, bei Überbelichtung aber greifen sie übereinander; dies bringt gewisse Unregelmäßigkeiten mit sich (s. später).

- a) bei einer Probe hinter der blauen ammoniakalischen Kupferlösung, dann
- b) eine zweite Probe hinter gelber Lösung von Kaliummono-chromat und
- c) eine dritte Probe hinter einer mit reinem Wasser gefüllten Wanne.

Alle drei Streisen werden gleichzeitig (z. B. mit Pyrogallol-Soda ohne Bromzusatz 7 Minuten lang) entwickelt und fixiert.

Man vergleicht die drei Streisen dann durch Übereinanderlegen mit besonderer Berücksichtigung der Mitteltöne und ermittelt hiermit die relative Empfindlichkeit.

	Nummer der Dichte	Relative Empfindlichkeit	
a) hinter Blaufilter z. B	2 º Scheiner	14	
b) hinter Gelbfilter z. B	9 Scheiner	78	
c) hinter Wasserfilter z. B	10° Scheiner	100	

d. h. vom Benzinlicht wirken der optisch helle Anteil bis Blau mit dem Effekte 78 % o von der Gesamtwirkung und die blauvioletten Strahlen mit 14 % o ter Rest ist Verlust bei der Analyse, welcher auf Rechnung der unvollkommenen Teilung des Spektrums zu setzen ist. — Spielt die zwischen beiden Lichtfiltern bestehende lückenartige Stelle des Spektrums bei der Farbenempfindlichkeit der Platten, resp. das Zustandekommen des photographischen Bildes eine große Rolle, so kann der Verlust bei der Analyse noch mehr (vielleicht 30 % von der Gesamtwirkung) betragen. Die Größe dieses Fehlbetrages ist für die Charakteristik orthochromatischer Platten von Wert und liegt in der Methode.

Alle diese Empfindlichkeitsrelationen  $\frac{Blau}{Gelb}$  (für Benzinlicht) schwanken mit der Gradation der Platten; z. B. gibt bei Lumières orthochromatischen Platten die Ablesung und Vergleichung an den letzten schwachen Nummern die Empfindlichkeitsrelation  $\frac{Blau}{Gelb} = 1:0.88$ ; liest man aber die Mitteltöne ab (Mitte zwischen Schwellenwert und dichten Nummern), so resultiert  $\frac{Blau}{Gelb} = 1:1.1$ . Die Ursache ist ungleiche Gradation der Platten, wobei die Schwärzungskurven sich schneiden und dann wieder stark auseinandergehen.

Solche Platten sind für manche photographische Zwecke (z. B. Dreifarbendruck) weniger geeignet, als ganz regelmäßig mit paralleler

Gradation sich schwärzende. Es gibt aber heute viele orthochromatische Platten, deren Gradation praktisch genügend gleichartig verläuft. Starke Divergenz der Schwärzungskurven im Gelb und Blau ist als Charakteristikon der orthochromatischen Platten anzugeben. Die Relation der Blaugelb-Empfindlichkeit gegen Benzinlicht ist nicht ohne weiteres für die Bestimmung der Belichtungszeiten resp. relativen Farbenempfindlichkeit bei Tageslicht zu gebrauchen. Wohl aber bestehen Beziehungen, welche einen Rückschluß gestatten (s. später).

B) Die Untersuchung mittels Blau- und Gelbfilter bei Tageslicht<sup>1</sup>) geschieht in analoger Weise, wie die vorige, jedoch mit Anwendung des Röhrenphotometers; die Resultate sind für die Arbeiten in Ateliers von besonderer Bedeutung.

Man liest (ähnlich wie bei A) die relative Empfindlichkeit  $\frac{Blau}{Gelb}$  ab. Sehr gute Trockenplatten vom Erythrosin-Typus zeigen bei Tageslicht eine relative Empfindlichkeit  $\frac{Blaufilter}{Gelbfilter} = \frac{2-3}{1}$ ; bei den meisten Handelssorten dieser Art ist die Blauempfindlichkeit durch Zusatz von Pikrinsäure, Tartrazingelb etc. künstlich gedämpft; aber auch die stärkst im Gelb gedämpften Perxantoplatten geben die Relation  $\frac{Blau}{Gelb} = \frac{1.2}{1}$ ; es überwiegt also bei Tageslicht die Blauempfindkeit über die Gelbgrünempfindlichkeit; keine Gelatineplatte erreicht Bromsilberkollodion mit Eosinsilber, welches bei dieser Probe überwiegende Gelbempfindlichkeit aufweist, nämlich  $\frac{Blau}{Gelb} = \frac{1}{5-6}$ .

## C) Magnesiumlicht.

Wiederholt wurde das Licht von brennendem Magnesium als Normal-Lichtquelle zur Sensitometrie orthochromatischer Platten empfohlen<sup>2</sup>). Nach meinen Versuchen ist die Verwendung von Magnesiumlicht als Normallichtquelle zur Sensitometrie farbenempfindlicher Platten mit Nachteilen verbunden. Das brennende Magnesiumband liefert:

1. je nach der Art des Anzündens und der Länge der Stücke, starke, nicht leicht kontrollierbare Helligkeitsdifferenzen;

<sup>1)</sup> Analog ist die Prüfung bei elektrischem Lichte.

<sup>2)</sup> z. B. von H. W. Vogel, II. Kongr. f. angew. Chemie 1898 (Phot. Corr. 1898. S. 479.)

- 2. ist die Farbe des Magnesiumlichtes wohl weiß (bläulichweiß), aber der Anteil an Ultraviolett ist ein bedeutend größerer als bei weißem diffusen Tageslichte.
- 3. treten im Spektrum des Magnesiumlichtes neben dem kontinuierlichen Spektrum auch das Bandenspektrum des Magnesium-

(Tabelle zu S. 127.)

	Schwellenwert		Relative Empfindlichkeit Blau Gelb		
Bezeichnung	Bei Tages licht (gleich einer ge- wöhnliche		Benzinlicht  1/a m  Distanz	von weißem Papier reflektiert	
	Distanz	BrAg-Platte in Graden) Scheiner	direkt einfallend	Diffuses Tageslicht	Magne- siumlicht
Orthochromatische Platte					
des Handels (Erythrosin-					
platte "ohne Gelbscheibe					
verwendbar")			1	1.6-1.9	1-1-13
Sorte a (Kolor)	190	10-11	1 4·8	1	1-1.13
Sorte b (Schattera)	19*	11-120	$\frac{1}{4\cdot7}-\frac{1}{5\cdot5}$		1.3-1.6
Sorte c (Kodoid)	13*	11—12•	11.3	6 <u>-7</u>	$\frac{4\cdot 3-5}{1}$
Sorte d (Perorto)	15*	9—100	1 2	2 · 8	$\frac{1\cdot 35}{1}$
Sorte e (sehr stark mit gelben Farbstoffen gedämpste Erythrosin-			3	•	•
platte, Perxanto)	140	7—8°	<u>8</u>	$\frac{1\cdot 2-1\cdot 3}{1}$	_
Sorte f (Lumière gelbgrün)	I 2 º	9•	$\frac{1}{1\cdot 3} - \frac{1}{1\cdot 1}$	11.3	4•9 I
Schlechte Sorte orange- empfindlicher Platten .	100	7.	2.1-2.4	<u>60</u>	20 
Schlechte Sorte einer pan- chromatischen Platte .	II .	80	1-8	$\frac{62}{1}$	_
Mittelmäßige Sorte einer panchromatischenPlatte in der Emulsion gefärbt	170	10—110	1 2 • 1	7.1	_
chrom-Badeplatte) oder Åthylrotplatte	H	110	$\frac{1}{4} - \frac{1}{5}$	$1-\frac{1}{1\cdot 3}$	_

oxyds, sowie die grünen Magnesiumtriplets auf, welche in den betreffenden Bezirken die Kontinuität des Spektrums zerreißen; dadurch werden bei photographisch-photometrischen Versuchen Störungen herbeigeführt. 1)

Aus diesen Gründen kann ich mich dem Vorschlage, Magnesiumlicht zur Sensitometrie orthochromatischer Platten zu benützen, nicht anschließen. Die Reduktion der Sensitometer-Anzeigen bei Benzinoder Amyllicht auf die für Tageslicht geltenden Belichtungszahlen kann sicherer als bei Verwendung von Magnesium geschehen.

Trotzdem führte ich Versuchsreihen mit Magnesiumlicht aus, wovon ich einige Ergebnisse in die nebenstehende Tabelle (S. 126) mit einbezogen habe.

# D) Zusammenstellung der Prüfungsresultate einiger Plattensorten des Handels.

Die hier angegebenen Methoden gestatten eine gute Orientierung, wenn man die Versuchsresultate kennt, welche gute und minderwertige Handelssorten farbenempfindlicher Platten geben. Deshalb teile ich einige solche Prüfungsresultate in nebenstehender Tabelle (S. 126) mit.

## IV. Die Rolle des Ultraviolett bei photographischen Aufnahmen am Tageslichte.

Die große Rolle, welche Ultraviolett bei photographischen Prozessen spielt, ist bekannt und wurde neuerdings von Ives<sup>2</sup>) wieder hervorgehoben, nachdem bereits E. Albert vor 15 Jahren auf die Wichtigkeit des Fernhaltens von ultraviolettem Licht bei orthochromatischen Aufnahmen<sup>3</sup>) hingewiesen hatte.

<sup>1)</sup> Dies führte ich in meinen Abhandlungen über "Das Flammen- und Funkenspektrum des Magnesiums", Denkschr. d. Kais. Akad. d. Wiss. Wien 1903 und "Photometrische Untersuchungen d. chem. Helligkeit von brennendem Magnesium, Aluminium und Phosphor", Sitz.-Ber. d. Kais. Akad. d. Wiss. Wien, mathem.-naturw. Klasse, Bd. CXII, Abt. II a, 1903, näher aus.

<sup>2)</sup> F. E. Ives schätzt die Mitwirkung des ultravioletten Lichtes sogar bei gewöhnlichen Aufnahmen im Atelier auf die Hälfte der Gesamtwirkung des Tageslichtes (The Amateur Photographer 1903, p. 349; Ältere Publikation von Ives über diesen Gegenstand s. Phot. Corr. 1895. p. 495; vergl. ferner Phot. Corr. 1895. p. 545).

<sup>3)</sup> Dr. Eugen Albert "Über eine isochromatische Collodion-Emulsion (Phot. Corr. 1888. p. 251).

Mittels der hier beschriebenen Methode der Sensitometrie läßt sich die Rolle, welche ultraviolettes Licht bei photographischen Prozessen spielt, leicht verfolgen, wenn man irgend eines der bekannten, ultraviolett absorbierenden Mittel, z. B. Chininsulfat, Äsculin etc. einschaltet oder das Woodsche für Ultraviolett durchlässige Filter (Eders Jahrb. f. Photographie 1903, S. 443) benützt, welches jedoch für Ultraviolett nicht genügend transparent ist.

Gut entsprach bei meinen Versuchen eine  $I^0/_0$  ige wässerige Lösung von Chininbisulfat (Schichtendicke I cm) in Glaswannen (farblose Glasscheiben à I mm Dicke). Diese Filter schneiden Ultraviolett ungefähr bei der Fraunhoferschen Linie  $H(\lambda=396)$  ab; bei kürzeren Belichtungen rückt die Absorption etwas weiter ins Violett bis  $\lambda=398$ , bei sehr langer Belichtung bis  $\lambda=394$  etwas gegen K, welches letzteres aber noch gedämpft wird (auch Äsculin kann verwendet werden).

Die Differenz der photographischen Wirkung einer Lichtquelle hinter Chininsulfat — sowie hinter Wasserfilter — gibt den Anteil des Ultraviolett am Zustandekommen des Lichtbildes.

Auf diese Weise ermittelte ich den Anteil des Ultraviolett bei der photographischen Bilderzeugung am Tageslichte unter Anwendung von Bromsilbertrockenplatten (Glaswannen mit 2 Gläsern à 1 mm); die Versuchsergebnisse sind in folgender Tabelle zusammengestellt:

Effekt von sichbarem Lichte Ultraviolet
silbergelatine mit Entwicklung.
phische Effekt von Tageslicht (reflek- weißem Papier) auf Bromsilbergelatine zusammen aus
ther Effekt von Magnesiumlicht (weißes
ndbrenner), von weißem Papier reflektiert 80% 20%
relatine mit chemischer Entwicklung. ische Effekt von Tageslicht (reflektiert em Papier) auf Chlorsilber setzt sich aus
em Papier) auf Chlorsilber setzt sich aus

Bei Aufnahmen mit Bromsilbergelatineplatten am Tageslichte überwiegt also die Wirkung des sichtbaren Spektrums über die immerhin beträchtliche Wirkung des Ultraviolett 1); dagegen wird beim Photographieren mit Chlorsilbergelatineplatten fast der ganze Effekt vom Lichte im äußersten Violett nächst HK und besonders von Ultraviolett bewirkt. Auch bei Magnesiumlicht kommt der Hauptanteil der Wirkung dem Ultraviolett zu.

## V. Spektrographische Prüfung.

Die beschriebenen Proben mittels Lichtfiltern zeigen nur an, wie groß die Empfindlichkeit einer photographischen Platte im Sensibilisierungsbezirke Rot—Gelb—Grün im Vergleiche zu der Eigenempfindlichkeit des Bromsilbers (im Blau-Violett-Ultraviolett) ist.

In Ergänzung dieser Proben ist stets eine Spektrumphotographie vorzunehmen, welche die wirksamen Farbenbezirke im Detail erkennen läßt.

Zu orientierenden Versuchen eignen sich sowohl Glas-, Quarz-, wie Gitterspektrographen; ja sogar einfache Spektrographen à vision directe und zwar:

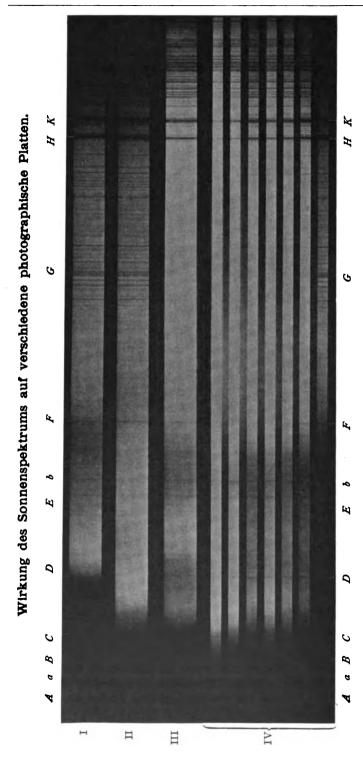
- 1. Aufnahme des Sonnenspektrums;
- 2. Aufnahme bei Gaslicht oder Amyllicht mit einphotographierter Natriumlinie. Diese Aufnahmen mit steigender Belichtungszeit ergeben eine Art Spektro-Photometrie.

Die Wirkung der verschiedenen Farbensensibilisatoren ist von mir, sowie Professor E. Valenta vielfach untersucht und publiziert worden. Es mag aber vielleicht die Übersicht über die derzeitige Fabrikation farbenempfindlicher Platten erleichtern, wenn ich die vier Haupttypen der gegenwärtig besonders in Betracht kommenden orthochromatischen und panchromatischen Platten an der Hand von Spektrumphotographien (Glasspektrograph) in Fig. 2 auf Seite 130 wiedergebe.

Fig. 2 I. Orthochromatische Platte mit Erythrosin. (Zu dieser Type gehören: Viridinplatten von Dr. Schleußner in Frankfurt a. M.,



<sup>1)</sup> Falls bei andern Versuchsanordnungen das Licht durch dicke, eventuell grünliche Glasmassen dringt, wird das Ultraviolett mehr geschwächt; ebenso treten Schwankungen bei der Reflexion von verschieden gefärbten Flächen ein.



I. Orthochromatische Platte mit Erythrosin. - II. Panchromatische Platte mit Chinaldincyaninen. - III. Panchromatische Platte, mit Farbstoffgemischen sensibilisiert. - IV. Rotempfindliche Platte, mit Nigrosinen, Indulinen oder Wollschwarz sensibilisiert. Fig. 2.

Eosinsilberplatten von Perutz in München, Silbereosinplatten von Schattera in Wien, Kolorplatten von Westendorp & Wehner in Köln, orthochromatische Platten von Smith in Zürich, von der Berliner Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation, von Schering in Berlin, Schipping in Berlin, Eastmans Kodoidplatten, Edwards isochromatische Platten: ähnlich sind Lumières orthochromatische Platten.)

Fig. 2 II. Panchromatische Platte mit Chinaldincyaninen. (Miethes Äthylrot; Königs Orthochrom T.)

Fig. 2 III. Panchromatische Platte mit Farbstoff-Gemischen sensibilisiert. (Beispiel: Erythrosin und Äthylviolett; einigermaßen ähnlich ist Azalin, d. i. Chinolinrot und Cvanin.)

Fig. 2 IV. Rotempfindliche Platte mit Nigrosinen. Indulinen oder Wollschwarz sensibilisiert (ähnliche Spektralwirkung zeigt die rotempfindliche Platte von Schattera in Wien. Gruppe IV zeigt eine Serienaufnahme zur Demonstration der Spektralwirkung mit varjabler Belichtungszeit.

### VI. Prüfung für Dreifarbendruck.

Für photographischen Dreifarbendruck ist die Kenntnis der relativen Empfindlichkeit der verschiedenen Plattensorten hinter den betreffenden Lichtfiltern (Rotorange, Grün, Blauviolett) von Wert, um die korrekte Belichtungszeit bei der Herstellung der drei Teilbilder bemessen zu können.

Am einfachsten ist die Belichtung der Plattenproben hinter den drei Lichtfiltern, welche man akzeptiert hat, wobei mein Röhrenphotometer gute Dienste leistet.

Über die genaue Beschaffenheit der drei Filter für Orange, Grün und Blauviolett ist derzeit kaum eine Einigung zu erzielen, weil die Arbeitsmethoden für Dreifarbendruck oder -Projektion zu weit auseinandergehen.

Immerhin ist es derzeit am schwierigsten, Trockenplatten von guter Orangerotempfindlichkeit zu bekommen; deshalb glaube ich die Verwendung eines strengen Orangefilters zur Plattenprüfung für Dreifarbendruck vorschlagen zu sollen und zwar zunächst im Vergleiche mit dem blauen Kupfer- und gelben Kaliummonochromatfilter. - Mein Orangefilter besteht aus einer Lösung von 1 Teil Naphtolorange (Marke Orange II der Badischen Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen a. Rh.; Natronsalz des Sulfanilsäure-Azo-β-Naphtols) in 500 Teilen Wasser.¹)

Die sensitometrische Prüfung von panchromatischen Platten gegenüber solchen Normallichtfiltern (blauviolette, gelbe und orangefarbige Lichtfilter) gab mir folgende Resultate:

	Relative Lichtempfindlichkeit bei Tages- licht (von weißem Papier reflektiert)			
	Kupferfilter	Kaliummono- chromat	Naphtol- Orange	
Gute panchromatische Badeplatte (Typus , der Isocyanine)				
Sorte a	1	0.78	0.05	
Sorte b	1	1 1	0.11	
Sorte c	ı	1.27	0.29	
Schlechte Sorte von panchromatischen		1		
Platten	1	0.14	10.0	

Diese Art der Prüfung gestattet eine Orientierung über die Größe der relativen Orangerotempfindlichkeit farbenempfindlicher Platten.

Will man aber die relativen Belichtungszahlen für die in der photographischen Praxis verwendeten Dreifarbenfilter: Violett, Grün und Orange mit Hilfe der Sensitometrie ermitteln, so muß man Normalfilter für Dreifarbenphotographie zu Grunde legen.

Ohne endgültige Regeln aufstellen zu wollen, teile ich im folgenden die Herstellungsart derartiger Lichtfilter mit, welcher ich mich selbst mit Erfolg bediente und welche vor anderen insofern einen Vorzug haben, als sie quantitativ spektralanalytisch (a. a. O.) von mir genau festgelegt sind.

Meine Normallichtfilter für Dreifarbendruck bestehen aus:

- 1. I Teil Methylviolett<sup>2</sup>) in 10000 Teilen Wasser.
- 2. a) Grünfilter für Platten von der Type Erythrosinplatten 80 ccm Wasser

30 ccm Ammoniumpikrat (1:200)

15 ccm Neu-Patentblau 4B3) (1:1000).

Dieses Filter dämpft stark das Gelb und Gelbgrün.



<sup>1)</sup> Die Charakterisierung des Naphtolorangefilters mittels quantitativer Spektralanalyse, s. Eder "Spektralanalytische Studien über photographischen Dreitarbendruck". Denkschriften der kais. Akademie d. Wiss., Wien 1902. Bd. LXXII.

<sup>2)</sup> Reines Methylviolett aus der Badischen Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen a. Rh.

<sup>3)</sup> Aus den Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Comp. in Elberfeld.

b) Grünfilter für Platten vom Typus Äthylrot oder Orthochrom.

85 ccm Wasser

30 ccm Ammoniumpikrat (1:200)

5 ccm Neu-Patentblau (1:1000).

3. Orangefilter: I Teil Naphtolorange in 500 Teilen Wasser. Schaltet man diese Farblösungen in Glaswannen (I cm Schichtendicke) in ein Röhrenphotometer ein und belichtet sie auf weißes Papier (Tageslicht, elektrisches Licht), so erhält man bei gleich langer Belichtung entsprechende Sensitometerplatten, von welchen sich die relative Empfindlichkeit in Scheinergraden ablesen läßt, woraus man die relative Lichtempfindlichkeit berechnen kann. Beispiele einer solchen Untersuchung liefert folgende Tabelle:

#### Proben mit Dreifarbendruck-Lichtfiltern:

	Relative Lichtempfindlichkeit bei Tages licht (von weißem Papier reflektiert)				
	Violettfilter	Grünfilter	Rotorange- filter		
Gute panchromatische Platte (Typus Isocyanin)					
Sorte a	1	1	0.09		
Sorte b	1	1.6	0.09		
Sorte c	1	1.6	0.24		
Minderempfindliche panchromatische					
Platte	1	11,0	10.0		

Bei den farbigen Lichtfiltern kann Ultraviolett zur Wirkung gelangen und zwar hauptsächlich beim Blaufilter (Violettfilter), wenig bei Grünfilter mit Pikraten u. s. w., weil Pikrinsäure in dicken Schichten das Ultraviolett praktisch ganz absorbiert; noch weniger bei Naphtolorangefilter. Es liegt die Idee nahe, im Bedarfsfalle Ultraviolett-Absorptionsmittel einzuschalten, was auch von mehreren Seiten versucht wurde. Meine im Atelier sowohl für Farbenlichtdruck als Autotypie (Gelatine-, sowie Kollodiumverfahren) angestellten Versuche zeigen, daß der Effekt von Ultraviolett als störende Lichtart wohl nachweislich ist, allein im Vergleich zu den übrigen Fehlerquellen nicht so bedeutend ist, daß man praktisch stark fühlbare Störungen beobachten könnte. Immerhin wird die Sensitometrie von Lichtquellen und Prüfung von Lichtfiltern diese Fakten einzubeziehen haben.

Wirkung des Sonnenspektrums auf Bromsilbergelatineplatten (Glasspektrograph).

×

Dies beweist die von mir vorgedes Violettfilters nommene Prüfung (Methylviolettfilter 1:10000) für Dreifarbendruck, welches an und für sich das farbige Licht befriedigend gegen den sichtbaren Spektralbezirk auslöscht, aber keinen Schutz gegen Ultraviolett gewährt. Bei Gemäldereproduktionen stört dies wenig, es wird von den bunten Farben durchschnittlich nicht allzuviel Ultraviolett reflektiert. Bei Naturaufnahmen im Freien, z. B. Landschaften in Dreifarbenphotographie aber ist eine vielleicht praktisch nicht bedeutende Störung durch Ultraviolett bemerklich 1), weil die Oberfläche der Blätter (Gras und Laub) im Vordergrunde viel diffuses Himmelslicht (nicht wirkliches Grün) reflektieren. Die Gelbdruckplatten drucken an solchen Partien zu hell. Jeder Autotypist kann dies durch Metallretouche sehr gut korrigieren; besser erscheint die photochemische Korrektur bei der Negativerzeugung. Es genügt nämlich Beimengung von 0.05 % Äsculin zum Methylviolettfilter, um das Ultraviolett in der Gegend von H gut zu eliminieren; die Expositionszeit ist dann von I auf I 1/2 zu verlängern, welche Verlängerung dem Quantum des ausgeschalteten Ultraviolett entspricht Fig. 3 B zeigt die Wirkung des Sonnenspektrums auf Bromsilbergelatineplatten mit normaler Belichtung hinter einem (Glasspektrograph); Methylviolettfilter Spektrum A ist hinter Methylviolettfilter,

<sup>1)</sup> Bei der Herstellung Lippmannscher Photochromien bereits von Professor Miethe beobachtet; er schloß das Ultraviolett durch Äsculin aus.

dem 0.05 % Äsculin zugesetzt war, aufgenommen und zeigt die Absorption des ultravioletten Lichtes.

Die Berücksichtigung der von der Violettempfindlichkeit zu trennenden Ultraviolettempfindlichkeit wird jedoch in zweiter Linie in Betracht kommen.

Wichtiger wäre eine Einigung über die bei sensitometrischen Untersuchungen panchromatischer Platten in Verwendung zu ziehenden drei Hauptfilter für Blauviolett, Grün und Orangerot. Sie sollen so beschaffen sein, daß man damit Dreifarbenphotographien — ohne namhafte Retouche — herstellen kann; ferner sollen diese Filter mittels quantitativer Spektralanalyse charakterisiert sein; daß die von mir verwendeten und vorgeschlagenen Lichtfilter in diesen Beziehungen entsprechen, zeigen die damit an der K. K. Graphischen Lehr- und Versuchsanstalt in Wien hergestellten Dreifarben-Lichtund Buchdrucke (Autotypien). Der Vortragende legte mehrere nach diesen Prinzipien an der Wiener K. K. Graphischen Lehr- und Versuchsanstalt hergestellte Dreifarbendrucke vor.

(Eingegangen am 6. Juni 1903.)

## Ultrarote Flammenspektra.

Von Hans Lehmann.

(Mitteilung aus der optisch-astronomischen Werkstätte von C. A. Steinheil Söhne in München.)

Im Anschluß an meine früheren Untersuchungen der ultraroten Bogenspektra der Alkalien etc.¹) unternahm ich es, auch die Flammenspektra einiger von diesen Elementen einer Prüfung zu unterziehen und die Resultate mit den bestehenden theoretischen Ergebnissen zu vergleichen.

Bekanntlich lassen sich die Linien der Bogenspektra vieler Elemente nach den klassischen Untersuchungen der Herren Kayser und Runge in Hauptserien und 1—2 Nebenserien ordnen, deren mathematischer Ausdruck durch die Formel

$$10^{-8} \lambda = A - Bn^{-2} - Cn^{-4}$$

Zeitschr. f. wiss. Phot. z.

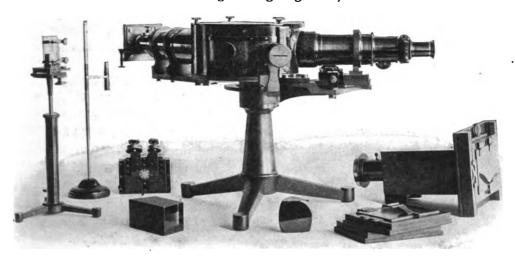
<sup>1)</sup> H. Lehmann, Ann. d. Phys. 5. p. 633, 1901; 8. p. 643, 1902; 9. p. 246, 1902; 9. p. 1330, 1902.

gegeben ist, worin A, B und C für das betreffende Element charakteristische Konstanten sind und  $n=3,4,5\ldots$  die Ordnungszahl der zu einer Serie gehörigen Linie ist. Besonders klar und übersichtlich gestaltet sich diese Theorie für die erste Mendelejeffsche Gruppe, die Alkalien. Von dieser Gruppe hatte ich damals folgende ultrarote Linien im Beugungsspektrum des Bogens photographiert und gemessen.

		λ		Serien	n
Lithium .			8127,34	II. Nebenserie	3
Natrium .		•	{ 8194,76 8184,33	I. Nebenserie	3
Kalium .		•	{ 7701,92 7668,54	} Hauptserie	3
			( 8513,26		
Rubidium .		7950,46 7805,98	} Hauptserie	3	
	•	7753,58	I. Nebenserie	4	
		•	7406,19 7277,01	] II, Nebenserie	4
			( 9211,86	I. Nebenserie	4
			9171,38		_
			8949,92	Hauptserie	3
			8766,10	I. Nebenserie	4
Cäsium .			8527,72	Hauptserie	3
			8082,02	<u> </u>	
			8019,62	_	_
			7616,58	_	_
			7227,86	_	_

Nun ist im allgemeinen die Linienzahl in einem Spektrum abhängig von der Temperatur der Lichtquelle, und zwar erscheinen bei tiefer Temperatur der Flamme nur die intensivsten Linien. Nach der oben erwähnten Theorie repräsentiert die erste Linie der Hauptserie (n=3) eines jeden Elementes die stärkste Linie des Spektrums, die Grundschwingung des Atomes, während die Intensität der folgenden Linien der Hauptserie (für die Ordnungszahlen n=4,5... etc.) allmählich abklingt; das Gleiche gilt für die Nebenserien, nur daß hier die erste Linie mit einer geringeren Intensität einsetzt als die ersten Linien der Hauptserie. Tatsächlich kann man experimentell erreichen, daß bei tiefer Temperatur der Flamme nur die Grund-

schwingung des Atoms sichtbar ist; so erscheint z. B. in der Weingeistflamme nur die rote Lithiumlinie, welche die erste Linie der Hauptserie ist, während die der I. Nebenserie angehörige orange Linie erst bei starkem Luftzutritt in der Bunsenflamme hervortritt; bei Anwendung des Knallgasgebläses aber erhält man Spektra, welche den Bogenspektren schon sehr ähnlich sind. Das heißt mit anderen Worten: Das Hinzutreten neuer Linien bei Temperaturerhöhung der Flamme kann als Kriterium der Intensität der Linien bezw. der zu ihrer Sichtbarmachung nötigen Energiezufuhr und somit als Prüfstein der Seriengleichungen gelten.<sup>1</sup>)



Als Lichtquelle wählte ich zunächst die gebräuchliche Bunsen-flamme von Leuchtgas, welche möglichst nahe an den Spalt des Spektralapparats gestellt wurde, damit der Lichtkegel die Objektive ganz ausfüllte. Die Einführung der Salze (Chloride) in die Flamme geschah in der gebräuchlichen Weise durch die Perle am Platindraht; bei den kostbareren Metallen Rubidium und Cäsium verfuhr ich so, daß ich am Platindraht ein kleines Stück ausgeglühten Asbestes befestigte, das mit der Lösung des betreffenden Chlorides getränkt war; auf diese Weise vermeidet man das Verspritzen des erhitzten

<sup>1)</sup> Bei Spektren, die ihre Entstehung der sogenannten *Elektrolumineszenz* verdanken, gilt diese Beziehung nicht mehr. Ja es kann sogar das Spektrum des Bogens durch Temperaturerniedrigung in das des Funkens übergeführt werden, wie in neuester Zeit die Herren Hartmann und Eberhard zeigten. Berl. Sitzungsber. Nr. 4—5. p. 40—43. 1903.

Salzes und erzielt durch geeignete Wahl der Konzentration der Losung ein sparsames und doch intensives Leuchten der Flamme.

Der Spektralapparat war ein sogenannter lichtstarker Universalspektralapparat aus der optisch-astronomischen Werkstätte von C. A. Steinheil Söhne in München, wie ihn beistehende Abbildung zeigt.

Die Objektive des Kollimator- und Beobachtungssernrohres sind 3 teilig, von einer Öffnung von etwa 50 mm und 200 mm Brennweite, während als photographisches Objektiv der neue "Unofocal" der Firma Steinheil von gleichem Öffnungsverhältnis dient. Die beträchtliche Helligkeit des Apparats ist also 1/4. Die dispergierenden Mittel sind ein einsaches  $60^{\circ}$  Prisma aus Steinheilsilicatslint Nr. 154 der Brechung 1,6136 und v = 37,0, sowie ein 3 saches Ruthersordprisma gleicher Ablenkung.

Ich benutzte bei vorliegender Untersuchung aus naheliegenden Gründen jedoch nur das einfache Prisma, welches von  $K_a$  bis  $K_{\beta}$  ein nur 15 mm langes Spektrum gab. Die ultrarotempfindlichen Platten habe ich bereits früher beschrieben; ich benutzte hier sowohl die Alizarinblaubisulfit- als auch die Cyaninbadeplatten nach Burbank.

Die Ergebnisse der Untersuchung sind nun folgende:

Da, wie oben erwähnt, beim Lithium die orange Linie (die stärkere Linie der I. Nebenserie) erst unter günstiger Bedingung (bei gutem Luftzutritt) in der Bunsenflamme erscheint, so war es von vornherein zu erwarten, daß die ultrarote Linie bei 8127,34 Å, die erste Linie der II. Nebenserie, nicht vorhanden ist. Dies konnte auch durch sehr lange Expositionen bestätigt werden.

Beim Natrium ist die Temperatur der Bunsenflamme nicht einmal imstande, das stärkste Linienpaar der I. Nebenserie erscheinen zu lassen, die ultraroten Linien bei 8194,76 und 8184,33 Å, wovon ich mich durch stundenlange Expositionen überzeugte.

Kalium und Rubidium haben schon im Bogen keine ultraroten Linien, die ich hätte photographisch nachweisen können; in der Bunsenflamme war dies natürlich erst recht der Fall.

Beim Cäsium dagegen gelang es mir, schon nach 15 Minuten Belichtung eine starke Linie im Ultrarot zu photographieren. Die Ausmessung der Platten geschah mit einem Messmikroskop von Toepfer in Potsdam, welches 0,0005 mm abzulesen gestattet und dessen Schraubenfehler diesen Betrag an keiner Stelle erreicht. Als Standartlinien dienten die als unvermeidliche Verunreinigung auftretenden Rubidium- und Kaliumlinien.

Da ich nach der Gesetzmäßigkeit vermutete, daß diese Linie die der Hauptserie für die Ordnungszahl n=3 angehörige Linie ist, so setzte ich die von mir früher gefundene Wellenlänge 8527,72 Å und berechnete so mit Hilfe anderer bekannter Linien ebenfalls bekannte Wellenlängen. Zur Berechnung wandte ich die bequeme Formel von Herrn Hartmann 1) an:

$$\lambda = \lambda_0 + \frac{c}{D - D_0},$$

worin  $\lambda_0$ , c und  $D_0$  Konstanten sind und für D einfach die Ablesung am Meßmikroskop gesetzt wird. Der mittlere Fehler der Messungen betrug noch nicht i Å; dieses Resultat ist für die Definition des Apparats gewiß beachtenswert.

Wurde für die Wellenlänge der ultraroten Caesiumlinie irgend ein anderer der auf S. 136 angeführten Werte gesetzt, z. B. 8949,92 A, so ergaben sich Abweichungen von etwa 20 Ångström-Einheiten.

Nach meinen Beobachtungen ist es nicht auffallend, daß nur die eine Komponente des stärksten Cäsiumpaares auf der Platte erscheint, und nicht auch die Linie bei 8949,92. Es ist nämlich die Linie größerer Wellenlänge eines jeden Paares nach den Photographien der Bogenspektra der Herren Kayser und Runge um einen Grad weniger intensiv als die Komponente kürzerer Wellenlänge (10 Grade werden angenommen). Ich habe nun die Beobachtung gemacht, daß dieser Unterschied bei den Flammenspektren ganz bedeutend größer ist; so schätze ich z. B. das Intensitätsverhältnis des blauen Cäsiumpaares auf meinen Photographien wie 1:10. Ich muß aber bemerken, daß dieses Verhältnis bei langer Exposition sich mehr dem Werte von Kayser und Runge nähert; hier spielen wohl die periodische Solarisation und andere photochemischen Effekte eine Rolle.

Ich glaube aber, hierdurch das Fehlen der Komponente größerer Wellenlänge des ultraroten Cäsiumduplets in genügender Weise erklärt zu haben; denn für so schwache Intensitäten der ohnehin schon schwachen Bunsenflamme sind die Platten nicht mehr empfindlich genug.

(Eingegangen am 23. April 1093.)

<sup>1)</sup> J. Hartmann, Über eine einfache Interpolationsformel für das prismatische Spektrum. Publ. d. Potsd. Obs. 12. Anhang p. 1-26. 1898.

## Das Absorptionsvermögen einiger Gläser im photographisch wirksamsten Teile des Spektrums.

Von A. Pflüger.

Für die Anfertigung photographischer Fernrohrobjektive ist die Kenntnis des Absorptionsvermögens der verwendeten Gläser im Violett und Ultraviolett von Bedeutung. Denn bei dem großen Absorptionsvermögen, insbesondere der Flintgläser, kann man sich den Fall denken, daß der Gewinn an Lichtstärke, den man durch Vergrößerung des Durchmessers der Linsen erzielt, durch die größere Dicke des Glases kompensiert oder gar in einen Verlust umgekehrt wird. Quantitative Messungen sind nur von den Herren Müller und Wilsing¹) an den Gläsern des großen Refraktors des Potsdamer Observatoriums ausgeführt worden. Sie bedienten sich einer ziemlich umständlichen Methode, deren Prinzip in der Ermittelung der Schwärzung photographischer Platten bestand.

Ich habe es darum für nützlich erachtet, das Absorptionsvermögen einiger wichtiger Jenenser Gläser zu bestimmen, und mich dabei als Strahlungsmesser einer Rubensschen Thermosäule bedient. Die große Empfindlichkeit derselben sowie des verwendeten Panzergalvanometers erlaubt, in den ultravioletten Banden des Kohlebogens die Strahlungsenergie mit ausreichender Genauigkeit zu messen.

Die Versuchsanordnung ist die folgende: Eine Lichtquelle befindet sich im Brennpunkte einer achromatischen Linse. Eine zweite, ebensolche Linse vereinigt das aus der ersten Linse austretende, parallele Strahlenbündel zu einem scharfen Bilde der Lichtquelle auf dem Spalte eines Spektrometers. Im Fernrohrokular desselben ist die Thermosäule angebracht, die durch Drehen des Fernrohrs mit den verschiedenen Spektralpartien zur Deckung gebracht werden kann. Als Lichtquelle diente bis zur Wellenlänge 400  $\mu\mu$  ein großer Nernstbrenner, für das Ultraviolett eine Siemenssche Kontaktbogenlampe. Die Strahlung der letzteren ist bei Anwendung geeigneter Vorsichtsmaßregeln, bezüglich deren auf die demnächst in Drudes Annalen erscheinende Abhandlung, sowie auf die Ar-

<sup>1)</sup> H. C. Vogel, Berl. Berichte 33. p. 1219. 1896.

beiten der Herren Hagen und Rubens<sup>1</sup>) verwiesen sei, genügend konstant.

Das zu untersuchende Glas wird in Form einer mehrere Zentimeter dicken Platte in den parallelen Strahlengang zwischen die oben beschriebenen Linsen gebracht. Die Platte muß genügend planparallel geschliffen sein, um den Strahlengang nicht zu stören. Für verschiedene Wellenlängen wird nun die Intensität der Strahlung einmal mit, ein zweitesmal ohne die eingeschaltete Platte gemessen. Aus diesen Größen, sowie unter Berücksichtigung der Reflexion an den beiden Flächen der Glasplatte, die sich aus dem bekannten Brechungsindex des Glases bestimmt, findet man in bekannter Weise das Absorptionsvermögen des Glases.

Das Ergebnis der Untersuchung zeigt folgende Tabelle. Die Zahlen bedeuten die pro I cm Glasdicke absorbierte Strahlung in Prozenten der auffallenden Strahlung.

Wellenlänge in μμ	640	500	442	415	388	357
Borosilikat-Kron. 0.2831 (144)	_	0,7	_	1,2	2,5	4,7
Kalksilikat-Kron. 0.3309 (60)	0,3	0,5	1,4	1,8	2,5	3,4
Schwerstes Baryt-Kron, 0.3192 (1209)	1,6	2,5	3,4	5,2	9,8	35
Fernrohrslint 0.3083 (2001)	0,7	0.7	3,6	12	30	49
Baryt-Lichtflint 0.2717 (602)	_	1,6	_	2,7	6	9
Baryt-Lichtflint 0.3131 (578)	0,5	0,9	2,1	2,5	8,6	18
Gew. Silikatslint 0.3234 (103)	_		i —	4,1	9,6	28
Schw. Silikatslint 0.3096 (102)	0,5	0,9	_	6,9	28	41

Die Messungen reichen nur bis zur Wellenlänge 357, da die Glaslinsen des Apparates unterhalb dieser Wellenlänge zu stark absorbierend wirken und Linsen aus durchlässigem Material mir nicht zur Verfügung standen. Für praktische Zwecke ist indessen die Bestimmung völlig ausreichend, da, wie man aus der Tabelle sieht, die Absorption der Flintgläser bei 357 zu stark wird, als daß man unterhalb dieser Wellenlänge überhaupt auf eine Ausnutzung der Energie des einfallenden Lichtes rechnen könnte.

(Eingegangen am 18. Mai 1903.)



<sup>1)</sup> Hagen und Rubens, Ann. d. Physik 8. p. 1. 1902.

#### Referate.

#### Emission und Absorption des Lichts.

W. N. Hartley. Die Absorptionsspektra der Metallnitrate. (Transact. of the chem. Soc. 1902. 81. p. 556—574 und 1903. 83. p. 221—246.)

Die beiden Abhandlungen enthalten verschiedene Serien von Beobachtungen von Absorptionsspektren von Metallnitraten in wässerigen Zuerst wird Salpetersäure, Silbernitrat und Thalliumnitrat und Kaliumnitrat in gleichen molekularen Lösungen bei verschieden dicker Schicht untersucht. Kaliumnitrat und Salpetersäure verhielten sich ganz identisch, während die beiden anderen eine andere Absorption aufwiesen. Bei der zweiten Serie von Beobachtungen wurde die Schichtdicke konstant gelassen und die Konzentration von  $^{1}/_{2}$ — $^{1}/_{1000}$  normal verringert. Da es sich zeigt, daß die Absorptionsbanden von  $\frac{1}{20}$ — $\frac{1}{100}$ normal am besten sichtbar werden auf den Photographien, so wird eine dritte Serie von Beobachtungen in diesem Gebiet mit verschiedenen Nitraten (Salpetersäure, Lithium, Silber) angestellt, ebenfalls bei konstanter Ferner werden zugleich Schichtdicke und Konzentration geändert. Die Absorptionsbande ist für Magnesium, Calcium und Zinknitrat etwas verschieden. Der Unterschied liegt in der Ausdehnung der Absorption und in der Gestalt der Absorptionskurve. Molekulare Lösungen in Schichten von 200 mm zeigen volle Absorption bis zur folgenden Wellenlänge:

H		346	Zn 346
Li		346	$Tl_{4}^{1}$ 340
Na		340	$Ba_{4}^{1}$ 340
K		346	$Pb_{\frac{1}{2}}$ 346
$\mathbf{A}\mathbf{g}$		355	$Er_6^1$ 343
Mg		357	$Th_{4}^{1}$ 346
$\mathbf{Ca}$		340	

Verf. macht vor allem darauf aufmerksam, daß gewisse Unterschiede sicherlich in der Wirkung des Lichtes liegen. Am stärksten tritt dies auf bei Kobalt, Nickel und Mangan und wahrscheinlich auch Lithium.

Der zweite Teil der Arbeit enthält weitere Untersuchungen über die Bande, welche der NO<sub>3</sub>-Gruppe angehört, in noch andern Metallen.

Große Unterschiede in dieser Absorptionsbande finden sich bei Thor-, Erbium- und Uranylnitrat. Besonders bei letzterem liegt die NO<sub>3</sub>-Bande an einer ganz anderen Stelle, sodaß Verf. daraus schließt, es sei keine Dissoziation, sondern eine Assoziation in der Lösung, wodurch infolge der großen Masse des Komplexes die Eigenschwingung vergrößert sei. Nickelund Kobaltnitrat enthalten zwei Banden; die eine gehört dem Anion, die andere dem Kation an.

Äthylnitrat und Äthylnitrat in alkoholischer Lösung zeigen das NO<sub>3</sub>-Band nicht.

Der Schluß enthält eine Zusammenfassung aller Beobachtungsreihen und zugleich eine Übersicht über frühere Arbeiten anderer Forscher aus demselben Gebiet. Der Verf. schließt aus der verschiedenen Lage des NO<sub>3</sub>-Bandes, daß eine Beeinflussung durch das Metall vorhanden ist. Seine Schlußfolgerung ist kurz folgende: Beim Lösen eines Salzes oder beim Verdünnen einer Lösung wird der Molekülkomplex nicht in die Ionen ganz getrennt, sondern die Dissoziation ist nur derart, daß das Molekül aus zwei Teilen zu bestehen scheint; die Bewegung des einen Teils ist aber beeinflußt durch die Bewegung des andern. Die Ionen wären also nicht vollkommen getrennt, sondern nur die molekulare Spannung wäre geändert.

In dem untersuchten Falle der Nitrate würde das positive Ion die Schwingung des negativen vergrößern, wenn die Masse kleiner ist wie NO<sub>3</sub>, also bei Kalium, Natrium, Lithium, und umgekehrt.

A. Hagenbach.

# W. N. Hartley. Eine Untersuchung über die Zusammmensetzung von brüchigem Platin. (Phil. mag. 1902. p. 85-89.)

Platin, welches brüchig und, wie die mikroskopische Untersuchung zeigte, krystallinisch geworden war, wurde vom Verf. spektroskopisch untersucht. Die Menge war winzig klein (20 mg) und die einzige Möglichkeit war, den Funken zwischen Elektroden aus diesem Platin zu untersuchen. Es fehlten die Metalle Zink, Kadmium, Kupfer, Silber, Quecksilber, Zinn, Blei, Arsen, Antimon, Wismut, Tellur, Nickel, Kobalt, Aluminium, Gold und Chrom. Vorhanden waren Indium und Thallium. Selbst die stärksten Iridiumlinien fehlten.

Bei Eisen war der Entscheid schwierig und fraglich, weil selbst im Funkenspektrum des reinsten Platins wahrscheinlich einige Linien mit Eisenlinien identisch sind; die Messungen der Wellenlänge dieser Linien sind kaum genau genug, um entscheiden zu können, ob die Linien wirklich identisch sind oder nicht. Sehr wahrscheinlich ist noch Phosphor und Kohle darin enthalten; doch ist dies nicht spektroskopisch nachgewiesen; beim Schmelzen in der Knallgasslamme werden die beiden genannten Elemente eliminiert. Vers. weist darauf hin, daß Funkenspektren ein brauchbares Mittel sind, um qualitative chemische Analysen auszuführen.

A. Hagenbach.

#### Elektronenlehre.

## H. Freiherr Rausch von Traubenberg. Über die elektrische Zerstreuung am Vesuv. (Phys. Zeitschr. 4. 460. 1903.)

Mit Hilfe des von Elster und Geitel konstruierten Zerstreuungsapparats wurden Messungen des Ionengehalts der Lust am Vesuvobservatorium ausgeführt. Die Lust wies eine enorm vergrößerte Leitfähigkeit auf (mehr als das 10fache der normalen), wenn der Wind vom Vesuv auf das Observatorium zu wehte; die umgekehrte Windrichtung ließ nur eine geringfügige Erhöhung der Leitfähigkeit gegenüber dem Normalwert erkennen. Irgend welche radioaktiven Bestandteile führte die Vesuvlust

nicht mit sich, wenigstens gelang es dem Verf. nicht, nach dem Verfahren von Elster und Geitel einen auf hohem negativen Potential gehaltenen Draht meßbar zu aktivieren. Man muß deshalb wohl die abnorme Leitfähigkeit den aus dem Innern des Vesuvs stammenden Flammengasen zuschreiben.

#### Stereoskopie.

P. Grützner. Einige Versuche über stereoskopisches Sehen. Pflügers Archiv f. d. g. Physiologie, 90. Band 11/12. Bonn 1902.

Zum Ausgangspunkt seiner Betrachtungen nimmt der Verf. das Rollmannsche Farbenstereoskop; als Bilder wählt er zwei farbige Kreise auf hellem Grunde (mit Rot- und Blaustift auf weißem Karton leicht Mit dieser einfachen Vorrichtung lassen sich höchst instruktive Versuche anstellen und namentlich pseudoskopische Wirkungen aufs leichteste erzielen, dadurch, daß entweder die farbigen Gläser vertauscht oder die Bilder auf den Kopf gestellt werden. Die Kreise treten so deutlich aus der Papierfläche, daß der Beobachter ihren scheinbaren Ort in der Lust genau zeigen und ihre scheinbare Größe an einem quer darangehaltenen Maßstab ablesen kann. Je weiter dabei ein Kreis vortritt, um so geringer ist seine scheinbare Größe (die bekannte Beziehung zwischen Größe des Netzhautbildes, scheinbarer Größe und scheinbarer Entfernung des Gegenstandes). Tritt der Kreis hinter die Papierfläche, was zu sehen freilich nicht allen gelinge, so scheint er bedeutend größer als die Zeichnung. Daher ergibt die Umdrehung des Stereogramms (so wenig wie die von gewöhnlichen stereoskopischen Bildern) durchaus keine kongruente Umkehrung des früheren Bildes. Mit der Entfernung der Bilder vom Auge vergrößern sich die Tiefendimensionen, mit der Annäherung werden sie geringer.

Sodann bespricht Vers. einige Einzelheiten über die schon länger bekannten pseudoskopischen Wirkungen von Prismen (bekanntlich darin bestehend, daß ebene Tischflächen u. dergl. konkav und näher oder konvex und ferner erscheinen, je nachdem die brechenden Kanten der brillenartig gesaßten Prismen nach innen, nasenwärts, oder nach außen, schläsenwärts, gerichtet sind): setzt man auf die Tischplatte eine flache Kalotte, so erscheint sie im ersten Falle kleiner und flacher, im zweiten größer und tieser.

Hieran schließt Verf. Versuche über stereoskopisches Sehen bei Veränderung des Augenabstandes. An Stelle der Spiegel verwendet er die totalreslektierenden Hypotenusenslächen von gleichschenklig rechtwinklig geschlissenen Prismen. Während Helmholtz und andere bei telestereoskopischer Anordnung (bei "antitelestereoskopischer" drehen sich die Verhältnisse natürlich um) und Parallelstellung der Spiegel "ein sehr zierliches und genaues Modell der Landschaft" sah, welches "im Verhältnis der künstlichen zur natürlichen Augendistanz verkleinert" gewesen sei, findet Vers. die Gegenstände näher, tieser und zwar etwas kleiner als in Wirklichkeit, jedoch nie in dem von Helmholtz angegebenen

Maße verkleinert; die letztere Differenz erklärt sich Verf, aus einer Verschiedenheit der ja ziemlich unsicheren Entfernungsschätzung. Die Plastik wird noch sehr erhöht, wenn die spiegelnden Flächen nach vorne konvergieren, indem dadurch die Augendistanz noch mehr vergrößert, die Konvergenz der Sehlinien verringert wird; ersteres macht die Unterschiede der beiden Netzhautbilder noch bedeutender, letzteres bewirkt, daß der Gegenstand in größere Entfernung verlegt wird, als bei Parallelstellung der Spiegel; beides zusammen sind bekanntlich die für die stereoskopische Plastik maßgebenden Momente. Im Anschluß hieran bespricht Vers. die Regeln, welche sich für Ansertigung "richtiger" stereoskopischer Bilder und deren Betrachtung ergeben, läßt aber für die Praxis Anordnungen zu (etwas größeren Abstand und geringere Brennweite der Objektive, als der durchschnittlichen Augendistanz 65 mm und der mittleren Sehweite 25 cm entspricht), welche die Plastik bis zu einem gewissen Maße erhöhen. Einen Unterschied macht es auch, ob die Stereogramme mit parallelen Sehachsen betrachtet werden, oder durch Prismen, welche die Sehachsen konvergent machen (Brewstersches Stereoskop); im ersteren Falle erscheinen sie überplastisch, weil sie in größere Entfernung verlegt werden. (Übrigens weist Verf. die Projektionstheorie, wonach die Gegenstände dort erscheinen sollen, wo sich die Schlinien zu den beiden Bildpunkten schneiden, zurück; gelingt es doch auch, mit etwas divergenten Sehachsen stereoskopisch zu sehen. Konvergenz gibt nur eine gewisse Handhabe zur Entfernungsschätzung). - Verflacht wird die Plastik, wenn man die Stereogramme vergrößert und hernach bei gleichbleibendem gegenseitigem Abstand ihrer homologen Fernpunkte zweiäugig ungekreuzt vereinigt, Verhältnisse, denen genau auch die Bilder der gewöhnlichen Feldstecher und Operngucker entsprechen. Die Plastik erscheint bei ihnen umsoviel geringer, als die lineare Vergrößerung, bezw. scheinbare Annäherung beträgt, da ja trotz der Nähe der Unterschied der Netzhautbilder nicht größer geworden ist. Ebendasselbe gilt auch für die neuen Zeißschen Relieffernrohre, sofern deren lineare Vergrößerung die künstliche Verlängerung der Augendistanz übertrifft. H. Brever.

W. A. Nagel. Stereoskopie und Tiesenwahrnehmung im Dämmerlicht. Zeitschrift für Psychol. und Physiol. der Sinnesorgane, 27. Bd., Leipzig 1902.

Auf Grund von Versuchen namentlich am Helmholtzschen Dreistäbehenapparat ergab sich, daß die Tiesenwahrnehmung unbeeinträchtigt bleibt, auch wenn die Beleuchtung auf ein Maß herabgesetzt wird, welches die Zapsen der Netzhaut, also auch die sovea centralis (welche nur Stäbehen hat) nicht mehr erregt.

H. Breyer.

Siehe auch die Referate des folgenden Kapitels.

#### Physiologische Optik.

E. Storch. Über das räumliche Sehen. Zeitschrift für Psychol. und Physiol. der Sinnesorgane, 29. Bd., Leipzig 1902.

Der kurze Aufsatz ist etwas elementar und in einer gewissen nonchalanten Selbstverständlichkeit gehalten, die bei einem so verwickelten Gegenstand nicht recht am Platze sein dürfte. Verf. betont den Unterschied zwischen "Sehform" (in welcher ein Gegenstand einäugig betrachtet erscheint, also seine für einen gewissen Standpunkt perspektivisch richtige Zeichnung) und der wirklichen "Raumform". Jede einzelne Sehform läßt unendlich viele räumliche Interpretationen zu, die Summe dieser Möglichkeiten einer Sehform nennt Verf. den "Sehbegriff" derselben. Die eindeutige Bestimmtheit der Raumform wird dann beim zweiäugigen Sehen hervorgerusen durch die Verschiedenheit der beiden Sehformen. ähnlich wie die Kombination zweier logischer Begriffe, z. B. regelmäßiges Vieleck und Dreieck, eine Beschränkung der in jedem für sich gegebenen Möglichkeiten und eindeutige Bestimmtheit, gleichseitiges Dreieck. bedinge. Beim einäugigen Sehen wird im allgemeinen dieienige Raumform angenommen, welche mit der gesehenen Sehform erfahrungsgemäß am häufigsten, also am wahrscheinlichsten verknüpft ist. Ebenso verhält es sich mit der "Sehgröße". Wird an der Hand dieser Erfahrungen einmal eine Sehform so gedeutet, wie es der Wirklichkeit nicht entspricht, so haben wir eine optische Täuschung vor uns. Daraus. daß der ebenen Sehform irgend eine dreidimensionale Raumform dunkel subsumiert werde, erklärt Verf. eine Reihe geometrischer optischer Täuschungen, darunter auch die Zöllnersche und Poggendorffsche. So erscheine ein gleichschenkliges Trapez, dessen Höhe gleich der Grundlinie ist, höher, weil man in ihm eine langgestreckte Tafel erblicke; beim berühmten Pfeilmuster sehe man das eine Mal in die Öffnung, das andere Mal auf den scharfen Bug eines halbgeöffneten Briefbogens u. s. w. -Täuschungen, die schlechterdings nicht so zu erklären sind, z. B. die Loebsche, werden nicht erwähnt, auch wird nicht einmal darauf hingewiesen, daß bestimmte anderartige geometrische Täuschungen ein anderes Erklärungsprinzip erfordern. Alle Ausführungen sind etwas kurz vorgetragen. H. Brever.

V. Benussi. Über den Einfluß der Farbe auf die Größe der Zöllnerschen Täuschung. (Aus dem Psychol. Laborat. der Universität Graz.) Zeitschrift für Psychol. und Physiol. der Sinnesorgane, 29. Bd., Leipzig 1902.

Eine in Versuchsanordnung wie Schlußfolgerung gleich vorsichtige Arbeit. — Quantitative Versuche über die Zöllnersche Täuschung bei Variation der räumlichen Verhältnisse hatte schon Heymans angestellt. Verf. verspricht sich von seinen eigenen Versuchen bestimmte Aufschlüsse über die Hergänge bei der Täuschung. Als Figur benützt er eine einfache Hauptlinie mit Transversalenkolumne; am oberen Ende der Hauptlinie setzt ein Faden an, den der Beobachter in die scheinbare Verlängerungsrichtung der Hauptlinie einstellen muß; die Abweichung des eingestellten Fadens von der objektiven Verlängerung der Hauptlinie gibt einen Maßstab für die Täuschungsgröße der Figur. Zum Teil verwendet Verf. auch eine haploskopische Vorrichtung, so beschaffen, daß dem einen Auge die Transversalenkolumne, dem anderen die Haupt-

linie mit dem Richtungsfaden dargeboten wird. Geprüft wurden die sieben Farbtöne Rot, Gelb, Grün, Blau, Violett, Grau und Schwarz, zunächst an monochromatischen Figuren, hernach an 42 bichromatischen Kombinationen, wobei je mit einer bestimmten Hauptlinienfärbung die verschiedenen Transversalentöne der Reihe nach vereinigt wurden.

Durch Variation der räumlichen Bedingungen allein hatte Heymans, solange die Anordnung überhaupt noch wirksam war, die Täuschungsgröße zwischen 0052' und 2010' (scheinbare Neigung der Hauptlinie) verändern können. Bei vorliegenden Untersuchungen stellte sich das überraschende Resultat ein, daß bei einer konstanten räumlichen Anordnung, welche an sich ein Täuschungsmaximum erzeugt, durch Variation der Färbung die Täuschung auf ein noch niedrigeres Minimum herabgedrückt werden konnte (auf 0°40′48″). Verf. findet, daß bei nicht gesättigten Farbtönen die Helligkeitsverhältnisse das Maßgebende sind. Legt man den Transversalen eine "Ablenkungsvalenz", der Hauptlinie eine "Widerstandsvalenz" bei, so ergibt sich, daß beide mit dem Helligkeitsunterschied zwischen Grund und Figur zunehmen, jedoch nicht in gleichem Maße, sondern so, daß (bei monochromatischen Figuren) die Täuschungsgröße im allgemeinen zunimmt mit dem Helligkeitsunterschied (von einer gewissen sehr geringen Helligkeitsverschiedenheit an abwärts steigt die Täuschungsgröße). Bei bichromatischen Figuren ist die Täuschung umso größer, je größer die Helligkeitsverschiedenheit zwischen Transversalen und Grund, und je kleiner die zwischen Haupt-Dabei, also solange nur Helligkeitsdifferenzen zur linie und Grund. Wirkung kamen, fand, abgesehen von einer in die Täuschungsgröße eingehenden individuellen Konstanten, kein Unterschied in der Reaktion der Versuchspersonen statt.

Sind die Farbentöne aber gesättigt und dabei möglichst gleich im Helligkeitswert (Verf. erzielt das u. a. durch weiße Figuren auf schwarzem Grunde, die in der Dunkelkammer durch farbige Gläser und variable Lichtmengen beleuchtet werden), so "macht sich der Einfluß eines in der Farbe gelegenen Momentes unzweideutig geltend". Es zeigte sich, daß den Farben bei gleicher Helligkeit eine "spezifisch chromatische Ablenkungs- bezw. Widerstandsvalenz" (in vollbildlichen Versuchen) und eine verschiedene "Aufdringlichkeitsvalenz" (bei haploskopischen Versuchen) zukommt. Während nun, wie oben angeführt, in den von dem Helligkeitsunterschied abhängigen Valenzen keine Inkongruenzen zwischen den einzelnen Personen zu Tage treten, gibt die chromatische Valenz zu individuellen Unterschieden Anlaß, so zwar, daß bei den einen Versuchspersonen konstant Rot, bei den andern Grün die höheren Valenzen zeigt.

Bei haploskopischen Anordnungen zeigte sich regelmäßig eine geringere Täuschungsgröße, als wenn die Figur vollbildlich gesehen wurde; ferner wird die Täuschung kleiner, je kleiner das Beobachtungsgebiet ist; der Einfluß des längs der Hauptlinie bewegten Blickes (im Gegensatz zu der Fixation des Übergangspunktes zwischen Hauptlinie und Verlängerungsfaden) war verschieden.

Die theoretischen Folgerungen aus diesen Ergebnissen will Verf. später ziehen. Vorerst schließt er nur, daß die Täuschung nicht in das

Gebiet der *Urteil*stäuschungen gerechnet werden darf, sondern eine *Vorstellung*stäuschung ist, da ja "das Irregehen durch Variation eines Tatbestandes beeinflußt wurde, welcher außerhalb der Urteilssphäre liegt". An welcher Stelle des Vorstellungsablaufs sie zu stande kommt, ist vorläufig noch nicht zu entscheiden; sicherlich jedoch nicht an ganz peripherer Stelle.

H. Breyer.

- W. A. Nagel. Zwei optische Täuschungen. (Nach Beobachtungen von Danilewsky mitgeteilt.) Zeitschrift für Psychol. und Physiol. der Sinnesorgane, 27. Bd., Leipzig 1902.
- 1. Legt man zwei Thompsonsche Figuren (Scheiben mit breiten konzentrischen Kreisen) nebeneinander, fixiert die eine und nimmt mit ihr die bekannte Thompsonsche kreisrunde Verschiebung vor, so erscheint die Thompsonsche Zeigerbewegung auf beiden Scheiben; wird die nicht fixierte bewegt, so erscheint der Zeiger nur auf ihr.
- 2. Wenn vor einer stark schwingenden Stimmgabel eine mit radiären Schlitzen versehene Scheibe mit passender Geschwindigkeit rotiert, so sieht man die Zinken wellenförmig gekrümmt oder sich in Form fortlaufender Wellen krümmen.

Über die Erklärung beider Erscheinungen ist die Mitteilung selber nachzusehen.

H. Breyer.

Magnus Blix. Die sog. Poggendorffsche optische Täuschung. (Aus dem physiol. Laboratorium der Universität Lund.) Skandinav. Archiv für Physiol., 13. Bd., Leipzig 1902.

Als Poggendorffsche Täuschung wird eine Erscheinung bezeichnet, welche an dem berühmten Zöllnerschen Muster zu bemerken Letzteres besteht bekanntlich aus einer Anzahl paralleler "Hauptlinien" oder Streifen, welche alternierend von zwei Systemen kurzer, entgegengesetzt schräger "Nebenlinien", die erste Hauptlinie von dem einen, die nächste von dem andern System u. s. w., gekreuzt werden; alsdann erscheinen die Hauptlinien abwechslungsweise stark divergent und konvergent ("Zöllnersche Täuschung"), zugleich erscheint, bei einer gewissen Breite der Hauptlinien, "eine noniusartige Verschiebung der zu beiden Seiten der Längsstreifen befindlichen Hälften der Querstreifen", eben die Poggendorffsche Täuschung. — Kurz darauf brachte Hering eine vereinfachte Modifikation des Musters (eine breite, horizontale oder vertikale Linie wird von einer schrägen feinen Linie gekreuzt), an welches sich die meisten Erörterungen der Folgezeit angeschlossen haben. Verf. bespricht deren keineswegs völlig befriedigende Erklärungsversuche der Täuschung, welche in der Hauptsache darauf hinauslaufen, daß spitze Winkel an sich schon überschätzt, stumpfe unterschätzt werden sollen, und unternimmt es dann, die Entstehungsbedingungen der Täuschung systematisch, Schritt für Schritt, zu vereinfachen und die einzelnen wirksamen Motive heraus zu analysieren. Aus den Täuschungen, die ihm seine Figuren bieten, leitet er die Sätze ab: 1. "Eine gerade Linie, die in der Richtung gegen eine andere Gerade läuft, scheint gegen die letztere oder deren Verlängerung abgelenkt

und sich der Normalen derselben zu nähern"; 2. "Wenn man an den Endpunkt einer geraden Linie eine andere Gerade ansetzt, so scheint die Richtung der ersten Linie verändert, als ob die Ansatzlinie dieselbe abstoße. Die Ablenkung ist größer, wenn der Winkel zwischen den Linien ein stumpfer, als wenn er ein spitzer ist".

Um sich den Grund dieser Sätze verständlich zu machen, weist Verf. darauf hin, daß jeder einzelne markierte Punkt in einem übrigens gleichförmigen Gesichtsfelde die Aufmerksamkeit auf sich lenke und infolgedessen durch irgend einen "Reflexmechanismus" das Auge so drehe, daß sich der Punkt im Zentrum der Netzhaut abbildet. In ähnlicher Weise attrahiere eine Linie unsern Blick so, daß wir ihn unfreiwillig der Linie entlang führen müssen und nicht ohne wahrnehmbare Anstrengung von dieser Wanderung abhalten können. Wird indessen diese Linie an ihrem Endpunkte von einer andern schräg gekreuzt, so braucht es andrerseits wiederum eine gewisse Hemmung, um den Blick in der Richtung der Verlängerung der ersten Linie zu erhalten und nicht in die der zweiten Linie fortreißen zu lassen. Die bloße Empfindung, daß es dieser Hemmung bedarf, genüge, um eine Richtungsänderung der ersten Linie bezw. deren Verlängerung und die Poggendorffsche Verschiebung (wie auch die Zöllnersche Erscheinung) vorzutäuschen. H. Breyer.

## Über die stereoskopische Abbildung mikrophotographischer Objekte.

In meiner gleichnamigen Abhandlung im 1. Heft dieser Zeitschrift habe ich auf S. 26 eine Methode zitiert und als Quelle das Lehrbuch der Mikrophotographie von Neuhauss angegeben. Der Autor dieser Methode ist Herr Dr. W. Gebhardt in Halle a./S. W. Scheffer.

## 5. internationaler Kongreß für angewandte Chemie in Berlin.

Wir werden über die Mehrzahl der Vorträge Selbstreferate der Vortragenden bringen, die tunlichst in der Reihenfolge des Eingangs gedruckt werden sollen. Wir beginnen in diesem Heft mit dem Vortrag des Herrn Hofrat Professor Dr. J. M. Eder, der uns zum vollständigen Abdruck überlassen wurde. Den Diskussionsbericht werden wir den Vorträgen folgen lassen.

#### Preislisten u. s. w.

Die Herren Miethe und Traube haben der Firma Otto Perutz, Trockenplattenfabrik in München, den Vertrieb ihres Sensibilisators "Äthylrot" (s. diese Zeitschr. S. 37) übertragen. Perutz verkauft sensibilisierte Platten ("Perchromo") und Äthylrot in Substanz zur Herstellung von Badeplatten. (o,1 g Farbstoff 3 Mk.)

## C. A. Steinheil Söhne, München. Alto-Stereo-Quart.

Ein Stereoskopapparat 9:12 cm, der also endlich mit dem falschen Format und dem schlechten Objektivabstand bricht. Der Vorteil, ein Format zu verwenden, das überall käuflich ist, überwiegt den Nachteil des etwas schmalen Bildfeldes bei der 9:12 Platte. Außer mit dem

Stereoorthostigmatpaar ist der Apparat mit einem Orthostigmaten von 13 cm Brennweite ausgestattet, so daß bei Gebrauch aller Kombinationen für Stereoskopie 8,5 und 15 cm, für Einzelbilder 8,5, 11, 13, 15, 21 cm als Brennweiten zur Verfügung stehen. Die Konstruktion entspricht einer Idee, die Res. vor mehreren Jahren zeichnerisch aussührte; die praktische Aussührung blieb auf der Strecke, weil man damals an drei Objektive für einen Apparat noch nicht denken durste.

Englisch.

#### **Patentbericht**

von Dr. B. Oettinger, Berlin NW. 52.

- Kl. 42h. G. 17164. Sphärisch, chromatisch und astigmatisch korrigierbares, nicht streng aplanatisches Objektiv. Fa. C. P. Goerz, Berlin.
- Kl. 42h. S. 16565. Einstellvorrichtung für Operngläser, Feldstecher oder dergl. W. Salt & A. E. Salt, London.
- Kl. 57b. N. 21729. Pigmentfolien. Neue Photographische Gesellschaft, A.-G., Steglitz.
- Kl. 57b. F. 16271. Verfahren zum Entwickeln des latenten photographischen Bildes. Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M.
- Kl. 57a. E. 8774. Objektivverschluß mit zwei gegeneinander schwingenden Drehschiebern. Fa. Heinrich Ernemann, A.-G. für Camerafabrikation, Dresden.
- Kl. 74b. P. 14096. Vorrichtung zur Fernübertragung der Kompaßstellungen; Zus. z. Pat. 124587. Adolph Pieper, Berlin.
- Kl. 74d. H. 28434. Zur Abgabe von Morsezeichen dienende Signallaterne. Hanseatische Elektrizitätsgesellschaft Siemens & Halske, Hamburg.
- Kl. 57e. F. 16012. Photographische Entwicklungsvorrichtung, bei welcher das Licht vermittelst Spiegel oder dergl. durch den durchsichtigen Boden des die Platte und den Entwickler enthaltenden Behälters geworfen wird. Paul Friesel, Berlin.
- Kl. 42h. 140932. Beobachtungsröhren für Polarisationsapparate.

   Max Jeschek, Aschersleben.
- Kl. 42h. 141094. Terrestrisches Fernrohr mit Fokussierung durch Verschiebung der Umkehrlinse. A. A. Common, Ealing.
- Kl. 57b. 140907. Verfahren zur Herstellung farbiger photographischer Bilder. R. W. Wood, Madison, V. St.
- Kl. 57b. 140908. Verfahren zum Vorpräparieren von Papieren, welche mit photographischen Bildern überzogen werden sollen, mit Kollodium. York Schwarz, Hannover.
- Kl. 57a. 141053. Schnellseher mit unbiegsamen Bildplatten an einem Bande ohne Ende. A. E. Guttin, Paris.
- Kl. 42h. 141322. Halbdurchlässiger Reflektor mit nur einer einzigen wirksamen Reflexion. A. Sauve, Rom.

Für die Redaktion verantwortlich: Dr. E. ENGLISCH in Stuttgart.

## Zeitschrift für wissenschaftliche Photographie, Photophysik und Photochemie

I. Band. 1903. Heft 5.

# Über Wellenlängen und Gesetzmäßigkeiten in den Hauptbanden des sogenannten Kohlenoxydbandenspektrums.

Von Josef Loos.

(Auszug aus der Bonner Dissertation.)1)

Für die Struktur der Bandenspektren sind zwei Theorien aufgestellt worden, von Deslandres und von Thiele<sup>2</sup>). Erstere ist umfassender, insofern sie nicht nur den Verlauf einer Linienserie darstellen soll, sondern auch Beziehungen zwischen sämtlichen Serien, welche das Bandenspektrum zusammensetzen, geben soll. Sie ist gleichzeitig sehr einfach; die Rechnung kommt mit wenigen Konstanten aus, während die vielen Konstanten der Thieleschen Formel dieselben mehr als Interpolationsformel erscheinen lassen. Die Untersuchung der Bandenspektren ist aber auch abgesehen von ihrer Struktur wichtig, weil man hoffen kann, daß sich aus der Kenntnis vieler Linienspektren die Bedingungen für die spezielle Struktur ergeben werden, daß man z. B. dem Bandenspektrum wird ansehen können, ob es zu einer Verbindung oder zu einem Element gehört und anderes.

Um einen Beitrag zur Lösung dieser Fragen zu geben, habe ich das Spektrum untersucht, welches bisher ziemlich allgemein als Spektrum des CO bezeichnet worden ist. Neuerdings nehmen Smithels<sup>3</sup>) und Baly<sup>4</sup>) an, dem CO entspräche das Swansche Spektrum, die von mir untersuchten Banden gehörten zu CO<sub>2</sub>. Auf diese Frage des Ursprungs bin ich nicht eingegangen; die Versuche der genannten Forscher lassen sich auch anders deuten, als von ihnen geschehen ist.

<sup>1)</sup> Bonn bei Georgi 1903. 44 pp.

<sup>2)</sup> Siehe Kayser, Handbuch der Spektroskopie, Bd. II. S. 475 u. 483.

<sup>3)</sup> Smithels, Phil. Mag. 6. Serie I. S. 476-503. 1901.

<sup>4)</sup> Baly und Syers, Phil. Mag. 6. Serie II. S. 386-391. 1901. Zeitschr, f. wiss, Phot. 1.

Das Spektrum erscheint in Geißlerröhren, sowohl wenn sie mit CO, als auch wenn sie mit CO<sub>2</sub> gefüllt sind. In ersterem Falle sind freilich zunächst die Swanschen Banden zu sehen, desto stärker und anhaltender, je weniger sorgfältig das Rohr gereinigt war; allmählich aber verblassen sie gegen meine Banden, die ich mit dem bisherigen Sprachgebrauch CO-Banden nenne. In CO<sub>2</sub> treten sofort die Kohlenoxydbanden auf, erst später erscheint auch das Swansche Spektrum.

Ich habe zur Erzeugung des Spektrums nur CO<sub>2</sub> benützt, das aus Mangankarbonat durch Erhitzung entwickelt wurde. An dem Geißlerrohr selbst war ein Behälter mit dieser Substanz angeblasen, da sich zeigte, daß beim Durchgang der Entladungen das Gas verschwand, der Druck und damit die Lichtstärke nachließ. Durch vorsichtiges Erwärmen konnte so auch während der photographischen Aufnahmen neues Gas zugeführt werden.

Die Aufnahmen des Spektrums geschahen mit einem großen Rowlandschen Konkavgitter von 6.5 m Krümmungsradius. Die Expositionsdauer wurde bis zu 5 Stunden ausgedehnt; trotzdem erschienen nur die stärkeren Banden zur Messung genügend ausexponiert. Auf die Platten wurde ferner das Bogenspektrum des Eisens photographiert, dessen Wellenlängen als Normalen dienten. Von den kürzesten Wellenlängen bis 4500 A dienten die Messungen von Kayser, 1) von da ab die Rowlands im Sonnenspektrum als Normalen. Jege Linie wurde wiederholt gemessen; die Differenzen zeigen, daß der Fehler nur selten 0,01 A überschreitet.

Eine schöne Zeichnung des ganzen Spektrums geben Ångström und Thalén.<sup>2</sup>) Man sieht daraus, daß eine größere Anzahl von stärkeren und schwächeren Banden vorhanden sind; alle Banden verlaufen nach kürzeren Wellenlinien. Ich lasse die Wellenlinien der von mir gemessenen Linien folgen:

λ	λ	λ	λ
A. Die Bande im	5609,285	5606,847	5604,243
Gelben:	5608,943	435	<b>o</b> 98
5610,265	418	5605,933	5603,547
09,901	038	403	5602,526
09,630	5607,290	, 100	392

<sup>1)</sup> Kayser, Drudes Ann. 3. S. 195. 1900.

<sup>2)</sup> Angström und Thalen, Nov. Act. Reg. Soc. Ups. Serie III. Bd. 9.

λ	λ	λ	λ
5601,968	5557,635	5174,870	C. Die Bande in
541	5553,802	130	Blauen:
272	5552,304	5171,020	4835,436
042	5548,446	5170,390	342
5600,714	5546,779	5169,031	244
217	B. Die Bande im	5167,692	200
5599,264	Gelb-Grünen:	083	091
5598,636	5198,330	5166,198	4834,795
5597,810	264	5165,405	605
304	057	5164,102	298
5596,750	5197,925	5162,177	4833,592
296	666	5161,620	158
5595,145	391	526	4832,954
5594,030	5196,964	266	846
5593,700	254	5160,333	700
070	5195,925	5159,070	576
5592,189	795	5158,460	354
5591,879	5194,924	5157,585	148
645	5193,801	5156,650	4831,804
5590,947	5192,992	553	697
879	177	5155,633	4830,850
356	5191,071	383	490
5589,454	5190,691	232	115
010	211	5154,434	4829,753
5588,203	5189,552	5152,187	543
5587,743	5188,708	5151,086	130
5586,183	5187,746	5149,859	4828,774
451	5186,695	443	457
5584,406	5185,960	5148,824	080
. 131	373	5147,907	4827,637
5583,572	5184,616	5146,664	238
5582,911	5183,120	5145,394	031
480	5182,323	051	4826,452
5580,796	5181,920	5144,219	4825,976
349	783	5143,351	433
5579,802	026	5141,866	4824,070
5576,928	5180,891	472	4823,706
413	426	5140,800	645
5572,799	5179,779	5138,549	4822,903
018	141	5137,707	392
5568,461	5178,986	5133,811	4821,730
5567,537	311	5132,264	244
5563,820	5177,784	5130,615	4820,726
5562,638	041	5129,865	260
5558,974	5175,441	5128,446	4819,856
-00 ///	3 /3/(1		12*

λ	2	λ	λ
4819,648	4785,196	4507,014	4491,085
4818,870	4784,389	4506,478	4490,939
170	4783,363	254	649
4817,399	4781,680	110	374
4816,921	4780,878	4505,927	4489,852
414	4779,012	709	4488,479
4815,502	4778,403	479	4487,908
4814,991	4768,330	236	567
270		4504,775	4486,830
4813,698		175	4485,929
160	D. Einige	043	766
4812,715	zwischen der	4503,882	4484,853
408	blauen und ersten	319	4483,246
4811,773	violetten Bande	016	4482,914
432	gemessene Linien:	4502,688	261
4810,545	4527,597	360	4481,019
457	4526,573	267	4480,893
129	4515,184	4501,900	440
4809,653	4513,410	600	4479,261
500	4511,684	120	845
4808,820	646	45 <b>00,</b> 668	254
4807,935	457	543	4478,689
139		311	261
4806,732		021	4477,516
37 <sup>2</sup>	E. Die erste	4499,932	034
4805,625	Bande	829	4476,405
4803,654	im Violetten:	601	156
013	4511,046	281	4475,710
4802,575	4510,959	4498,804	4474,956
4800,424	4510,806	274	439
4799,617	657	253	4473,391
4798,896	450	4497,981	4472,377
080	307	761	4471,391
479 <b>7,02</b> 9	120	010	305
4796,254	4509,945	4496,686	4469,983
4794,769	217	179	354
4793,493	132	4495,604	4467,825
4792,807	4508,860	4494,654	586
4790,615	721	501	4465,681
4789,814	420	137	4464,727
057	171	4493,726	217
4788,195	4507,859	294	4463,987
4787,355	552	4492,309	 
4786,900	360	007	
4785,848	133	4491,644	

λ	λ	λ	λ
F. Die stärksten	4402,190	4379,419	4228,242
der vielen	4395,571	I 20	4221,489
schwachen Linien	4394,300	4378,143	4198,323
zwischen der	4393,363	4377,907	4126,049
ersten und der		784	4125,396
zweiten violetten	G. Die zweite	499	4124,560
Bande,	Bande	259	967
aber ebenfalls	im Violetten:	4376,700	825
sehr schwach:	4393,161	. 356	576
4463,618	025	134	197
4462,754	4392,829	4375,822	
4461,646	709	269	J. Die ultra-
206	450	4374,992	violette Bande:
4460,465	262	718	4123,415
4459,564	4391,950	4373,952	235
4458,376	693	616	165
040	543	458	4122,843
4457,076	332	183	325
4456,685	191	4372,581	084
139	4390,997	283	4121,789
4453,113	800	053	539
4452,697	573	4371,435	233
4449,918	201	283	4120,771
4447,459	4389,706	4370,946	678
4445,025	476	490	216
4440,273	4388,997	4369,948	4119,704
4431,200	720	478	536
4430,163	654	009	4118,742
4428,849	612	4368,785	4117,833
4427,638	4387,850		497
4423,161	622		4116,772
4418,528	4386,514	H. Einige	267
4416,812	340	zwischen der	4115,748
36 г	104	zweiten violetten	547
4414,024	4385,622	und der ultra-	29 <b>9</b>
4412,436	284	violetten Bande	4114,959
4409,961	4384,940	gemessene Linien:	169
155	4383,929	4341,070	117
4407,973	440	4339,768	4113,438
301	4382,452	4327,461	251
4406,603	4381,761	4311,498	4112,312
4405,481	4380,855	4286,579	4111,754
4404,967	495	4268,189	387
4403,901	296	4242,102	4109,708
547	4379,891	4231,455	583

λ	λ	λ	λ
4109,459	4105,857	4099,410	4095,728
741	4103,122	4096,487	,
359	4100,896	207	

Recht kompliziert ist nun der Bau der einzelnen Banden, der für die Beobachtung im Spektroskop und auch noch für die Betrachtung der Banden auf der Platte mit dem bloßen Auge oder mit der Lupe so einfach erscheint. Unter der Lupe erscheinen die Verhältnisse folgendermaßen:

Im Anfang der Bande, auch wenn dieselbe bis zur Kante hin aufgelöst ist, läßt sich mit Sicherheit keinerlei Serie herausfinden. Dann tritt eine deutlich erkennbare Serie auf, stark, und eine analog verlaufende, schwächere. Diese lassen sich ungefähr 7—8 Linien weit verfolgen, dann treten zwei andere Serien besonders stark hervor, deren Vorläufer man auch schon vorher etwas erkennen konnte. Diese beiden letztgenannten Serien beherrschen das Bild der Bande, die Abstände der Linien in beiden Serien sind verschieden groß, daher verengern sich allmählich die Paare; dann kommt eine Stelle, wo die zwei Serien zusammenfallen und von da aus entfernen sie sich wieder, bis das Bild einer Dupletserie verschwindet. Zwischen diesen Hauptserien finden sich aber noch schwächere.

Die wirkliche Struktur der Banden weicht jedoch von dieser äußeren Beschreibung wesentlich ab. Ganz genau läßt sich aus der Rechnung der Bau der Banden noch nicht bestimmen. Wahrscheinlich besteht die Bande aus einer variabelen Anzahl (4—6 etwa) von Serien, die jedoch keinen gemeinsamen Anfang haben. Ihre Anfange liegen nur nahe beieinander. Es zeigt sich, daß in der Hauptsache die dem Auge als eine Serie erscheinende in zwei zerfällt, so daß in den scheinbaren Serien immer eine Linie um die andere zu nehmen ist.

Ich wende mich nun zur Prüfung der Deslandresschen Gesetze; nach dem ersten soll jede Serie gegeben sein durch die Gleichung  $n = \frac{1}{\lambda} = \alpha_0 + Am^2$ , wo m die Reihe der ganzen Zahlen durchläuft,  $\alpha_0$  also die Schwingungszahl der Kante der Serie gibt. Aus der Gleichung folgt, daß die zweiten Differenzen der n konstant sein müssen, n0 A. Diese Größe läßt sich also leicht ermitteln, indem man aus den angegebenen Differenzen das Mittel zieht. Da-

bei muß man aber die Anfangswerte in der Reihe der zweiten Differenzen gewöhnlich ausschließen, weil die Serien im Anfang nicht genug aufgelöst sind. Aus zwei möglichst weit abliegenden Linien kann man dann m, ihre Ordnungszahl, erhalten und endlich  $\alpha_0$ .

Ich behandele im folgenden nur die Serien der ersten von mir gemessenen Bande mit der Kante bei 5610,265.

Eine der Serien ist:

Ordnungszahl	λ	n	ı. Diff.	2. Diff.
0 1 2 3 4 5 6 7 8	5608,418 08,038 06,435 04,098 00,714 5596,296 90,879 84,406 76,928 68,461	1783,034 83,155 83,664 84,408 85,486 86,896 88,627 90,700 93,101 95,828	0,121 0,509 0,744 1,078 1,410 1,731 2,073 2,401 2,727 3,065	0,388 0,325 0,334 0,332 0,321 0,342 0,328 0,326 0,338
10	58,974 48,446	98,893 1802,306	3,413	0,348

Es ist also A im Mittel = 0,1668;  $\alpha_0$  aus 4 berechnet zu n=1784,191, also nicht die Kante, für  $\lambda=5610,265$ , n=1782,446 ist.

Die zweite Differenz ist nun, wie man sieht, ziemlich konstant; eine genauere Prüfung zeigt aber leicht, daß dies nur sehr angenähert der Fall ist. Berechnet man nämlich etwa aus den Linien mit der Ordnungszahl 1 und 8 die Konstanten und mit diesen die ganze Serie, so findet man, mit A = 0.1625, folgende Tabelle:

Ordnungszahl	n berechnet	n gefunden	Diff.
0	_	1783,034	0
1	1783,155	83,155	o
2	83,601	83,664	+ 63
3	84,372	84,408	+ 36
4	85,468	85,486	+ 18
5	86,889	86,896	+ 7
6	88,635	88,627	- 8
7	90,706	90,700	<b>-</b> 6
8	93,102	93,101	- I
9	95,823	95,828	+ 5
10	98,869	98,893	+ 24
11	1802,240	1802,306	+ 66

Man erkennt sofort, daß die Abweichungen gesetzmäßige sind; durch keine Wahl der Konstanten kann man daher besseren Anschluß erhalten. Ich gebe im folgenden (S. 158 u. 159) die übrigen Serien dieser Bande, soweit ich sie habe erkennen können:

Ordnungs- zahl		n gemessen	n berechnet mit $A = 0,1775$	Diff.	
0	5607,290	1783,392	_	0	
1	06,847	83,534	1783,534	· <b>o</b>	
2	05,100	84,089	84,031	+ 58	
3	02,392	84,952	84,883	+ 69	
4	5598,636	86,149	86,090	+ 59	
5	93,700	87,702	87,652	+ 50	
6	87.743	89,631	89,569	+ 62	
7	80,796	91,859	91,841	+ 18	
8	72,796	94,430	94,468	<b>–</b> 38	
9	63,820	97,326	97,450	- 124	
10	53,802	1800,568	1800,787	- 219	

Ordnungs-		n gemessen	n berechnet mit $A = 0,165$	Diff.	
0	5610,265	1782,446		0	
1	09,630	82,649	82,649	0	
2	08,038	83,155	83,182	- 27	
3	05,403	83,993	84,045	<b>-</b> 53	
4	01,541	85,223	85,238	- 15	
5	5596,750	86,751	86,761	- 10	
6	90,947	88,605	88,614	- 9	
7	84,131	90,788	90,797	- 9	
8	76,413	93,267	93,310	- 43	
9	67,537	96,126	96,153	<b>– 27</b>	
10	57,635	99,326	99,326	0	
11	46,779	1802,848	1802,829	+ 19	

Die Linien 8 und 9 sind auch bei den Messungen als unscharf gefunden worden.

Ordnungs- zahl	λ	n gemessen	n berechnet mit $A = 0.15$	Diff.	
0	5610,265	1782,446	_		
I	09,901	82,562	1782,562	0	
2	08,943	82,876	82,978	- 102	
3	06,847	83,534	83,694	- 160	
4	03,547	84,583	84,710	<b>— 127</b>	
5	5599,264	85,949	86,026	<b>–</b> 77	
6	94,030	87,620	87,642	- 22	
7	87,743	89,631	89,558	+ 73	
8	80,349	92,002	91,774	+ 228	
9	72,018	94,681	94,290	+ 391	
10	62,638	97,708	97,106	+ 602	
11	52,304	1801,054	1800,222	+ 832	

Ordnungs- zahl	λ	n gemessen	n berechnet mit A = 0,164	Diff.	
0	5610,265	_	_	_	
1	09,285	1782,758	1782,758	0	
2	07,290	83,392	83,398	- 6	
3	04,243	84,362	84,366	- 4	
4	00,217	85,645	85,662	- 17	
5	5595,145	87,263	87,286	<b>– 2</b> 3	
6	89,010	89,225	89,238	- 13	

Aus den noch übrig bleibenden, sehr schwachen Linien kann man noch eine, für unsere Zwecke aber zu kleine, Serie herausfinden. Aus den Tabellen ergibt sich nun folgendes:

- 1. Die Deslandressche Formel genügt den Beobachtungen nicht.
- 2. Die verschiedenen Serien derselben Bande gehen von verschiedenen Kanten aus; es ergaben sich nämlich aus der Rechnung die Größen  $\alpha_0$  für obige Serien zu 1784,191; 1783,431; 1782,226; 1781,800; 1783,065. Den drei ersten entsprechen die gemessenen Werte: 1783,034; 1783,392; 1782,446. Oder in  $\lambda$ : 5608,418; 5607,290; 5610,265.
- 3. Die verschiedenen Serien einer Bande sind nicht kongruent, wie das zweite Deslandressche Gesetz aussagt. Nach ihm sollen die A für alle Serien identisch, nur die  $\alpha_0$  verschieden sein, während sich die A ergeben zu: 0,1668; 0,173; 0,171; 0,161; 0,165; 0,1722.

In ähnlicher Weise habe ich in meiner Dissertation andere 5 Banden untersucht; es findet sich z. B. für die von 4835,436 ausgehende Bande, daß man fünf Serien erkennt, für welche die Größen A und  $\alpha_0$  sich ergeben zu:

A: 0,146; 0,142; 0,137; 0,146; 0,124.

 $\alpha^0$ : 2068,678; 2071,667; 2068,152; 2067,922; 2067,682.

Die dann noch übrig bleibenden Linien lassen sich zu einer kurzen sechsten Serie zusammenfassen, für welche A=0,19 wäre.

Nach dem dritten Gesetz von Deslandres sollen sich die Kanten eines Bandenspektrums zu Serien gleicher Bauart zusammenfassen lassen, wie die einzelnen Linienserien. Ich habe dieses Gesetz nicht eingehend prüfend können, da ich nicht alle Banden photographieren konnte. Ich hätte dazu noch erheblich längere Expositionszeiten nötig gehabt; diese sind aber bei den ungünstigen Verhältnissen des Bonner Instituts aussichtslos; bei den fortwährenden Erschütterungen bleibt die Justierung des Gitters nicht erhalten und man bekommt bei sehr langen Expositionen nur unscharfe Spektra.

Das Thema zu der vorliegenden Arbeit ist mir von Herrn Professor Dr. Kayser gegeben worden. Ich spreche demselben auch an dieser Stelle dafür, sowie für die stetige, freundliche Unterstützung bei derselben meinen herzlichsten Dank aus.

(Eingegangen am 21. Juni 1903.)

## Über Messungen und Gesetzmäßigkeiten im Bandenspektrum der Tonerde.

Von J. Lauwartz.
(Auszug aus der Bonner Dissertation.)

Die genauere Kenntnis der Struktur der Bandenspektren ist durch die theoretischen Vorstellungen, die das Zeemanphänomen in neuester Zeit über ihren Ursprung hervorgerufen hat, sehr wünschenswert geworden <sup>1</sup>). Namentlich wird es sich darum handeln, die ausführlichste Theorie dieser Struktur, die von Deslandres aufgestellt worden ist, zu prüfen. Einen Beitrag dazu liefert die folgende Untersuchung der Banden, die auftreten, wenn man Tonerde im Kohlebogen verdampfen läßt. Das Spektrum der Tonerde ist schon des öfteren Gegenstand der Untersuchung gewesen. Zuerst wohl hat es Thalén<sup>2</sup>) beobachtet; ihm folgten Wüllner<sup>3</sup>), Lecoq de Boisbaudran<sup>4</sup>) und Lockyer<sup>5</sup>).

Namentlich aber hat sich Hasselberg<sup>6</sup>) sehr eingehend mit dem Spektrum der Tonerde beschäftigt, indem er es mit Hülfe eines großen Plangitters photographierte und genaue Bestimmungen von Wellenlängen veröffentlichte. Zu erwähnen sind dann noch drei Arbeiten der neuesten Zeit, die darüber entscheiden sollten, ob die Banden dem Al selbst oder einem seiner Oxydverbindungen zuzusprechen seien. Arons<sup>7</sup>) und Hemsalech<sup>8</sup>) entschieden sich für das erstere, Berndt<sup>9</sup>) für das letztere.

<sup>1)</sup> Siehe H. Kayser, Handbuch der Spektroskopie II. S. 668.

<sup>2)</sup> Upsala Universitäts Årsskrift, 1866.

<sup>3)</sup> Festschrift. Bonn 1868.

<sup>4)</sup> Spectres lumineux. Paris 1874.

<sup>5)</sup> Phil. Trans. Vol. 163. S. 658.

<sup>6)</sup> Zur Spektroskopie der Verbindungen: Spektrum der Tonerde. Stockholm 1892.

<sup>7)</sup> L. Arons, Ann. d. Phys. 1900. 1. S. 331.

<sup>8)</sup> G. A. Hemsalech, Ann. d. Phys. 1900. 2. S. 331.

<sup>9)</sup> G. Berndt, Ann. d. Phys. 1901. 4. S. 790.

Auch die älteren Arbeiten warfen schon die Frage auf, ob das Bandenspektrum dem Metalle oder der Tonerde angehört. Wüllner behauptete das erstere, Lockyer und Hasselberg das letztere. Es lag nicht in dem Plane dieser Arbeit, der hier besprochenen Frage näher zu treten; und da bis jetzt keine endgiltige Entscheidung vorliegt, so wird hier das Spektrum unterschiedlos bald "Bandenspektrum des Aluminiums", bald "Spektrum der Tonerde" genannt werden.

Meine Messungen sind mit Hilfe eines größten Rowlandschen Konkavgitters von 6,5 m Krümmungsradius, 2000 Linien pro inch, 6 Zoll Öffnung ausgeführt; bei den Wellenlängen werden Fehler von 0,01 Å.E. selten überschritten werden.

Die Banden kehren sämtlich ihre Kante nach der Seite der kurzen Wellenlängen zu und gruppieren sich zu vier Bandengruppen, die nach der Bezeichnung von Hasselberg liegen:

```
Gruppe A: von λ 4471—λ 4648

" B: " λ 4648—λ 4842

" C: " λ 4842—λ 5041

" D: " λ 5041—λ 5211.
```

In Gruppe A erkennt man 7 Kanten, in B 5, in C 3 und in D 5. Daher ist Gruppe C am übersichtlichsten und sie habe ich daher am eingehendsten untersuchen können.

Es scheint, daß von jeder Kante 4 Serien ausgehen; 2 von ihnen sind indessen wesentlich stärker, sie bilden Paare, die sich über die folgenden Kanten hin fortsetzen und die Linienserien sehr weit zu verfolgen gestatten; an ihnen lassen sich deshalb die Deslandresschen Gesetze besonders gut studieren; über die Art und Weise, wie ich hierbei vorgegangen bin, will ich etwas ausführlicher berichten, während ich glaubte, über "Geschichtliches zum Tonerdespektrum, seiner Darstellung" u. s. w. hier nur ganz kurz einiges sagen zu brauchen; wer Detail darüber erfahren will, sehe in meiner Dissertation nach.

Um bei der Aussuchung der Serien sicher zu gehen, daß die in ihnen enthaltenen Linien auch wirklich zur Serie gehören, bin ich auf zweierlei Art vorgegangen. Einmal nämlich habe ich auf den Aufnahmen die Serien mit dem Auge verfolgen und sie so bei den Messungen bezeichnen können. Dann aber habe ich die Ansicht Deslandres', daß den Serien wirklich eine Reihenentwicklung zu Grunde liegt, als richtig vorausgesetzt und mir so aus der Dif-

ferenz der Schwingungszahlen zweier Linien die Serien berechnet. Ich erhielt durch dieses Verfahren Zahlen, die mit den von mir gemessenen gut übereinstimmten.

Es wurde schon an einer andern Stelle bemerkt, daß jedesmal der Anfang einer Bandengruppe wenig aufgelöst erscheint. Es lassen sich deshalb bei sämtlichen Serien, wenn man mit einer beliebigen Ordnungszahl innerhalb einer Serie beginnt, die Linien nach der Kante zu nur bis zu einer bestimmten Stelle verfolgen. In den Serien, die ich untersucht habe, bin ich meist bis zur 14. oder 15. vorgedrungen, manchmal aber auch nur bis zur 20. Die Schwingungszahlen der folgenden Linien kann man sich dann leicht berechnen, sobald man das erste Gesetz Deslandres als gültig voraussetzt; auf diese Art erhält man dann vollständig die Schwingungszahlen einer Serie.

Der Übersichtlichkeit halber habe ich die Serien, die ich veröffentlichen will, mit Überschriften versehen und zwar sollen die 4 von der ersten Kante der Gruppe C ausgehenden Serien der Reihe nach mit  $C_1$ ,  $C_2$ ,  $C_3$ ,  $C_4$  bezeichnet werden. In analoger Weise sind die Serien einer andren Bandengruppe genannt worden.

Gehen wir jetzt näher auf die Prüfung der Deslandresschen Gesetze ein.

Nach dem ersten sollen wir irgend eine Linie einer Serie berechnen können, wenn wir die Schwingungszahl der Kante, die Differenz der Schwingungszahlen der Kante und der ersten Linie und die Ordnungszahl der zu suchenden Linie kennen. Dies Gesetz drückt sich mathematisch in der Formel aus:

$$\frac{1}{\lambda_{m}}=a+bn^{3}.$$

Wir haben also 3 Unbekannte in der Formel, die wir ermitteln können, wenn wir die Schwingungszahlen dreier Linien einer Serie kennen. Es genügt also zum Gebrauch der Formel, drei Linien zu haben, die sicher einer Serie angehören. Es wird sich bald zeigen, in wie weit diese Ausführung Berechtigung hat.

Der Klarheit halber wollen wir eine bestimmte Serie herausgreisen und an ihr zeigen, wie man bei der Prüfung des ersten Deslandresschen Gesetzes verfährt. Ich wähle dazu die Serie C<sub>1</sub>. In der folgenden Tabelle enthält die erste Kolonne die Schwingungszahlen dieser Serie, die zweite die entsprechenden ersten Differenzen, die dritte die ihnen wieder entsprechenden zweiten Unterschiede.

			C <sub>1</sub> .			
ī	Erste Differenz	Zweite Differenz	•	<u>1</u>	Erste Differenz	Zweite Differenz
2064,359	_	_		60,761	258	16
251	0,108	_		499	262	, 4
133	118	0,010		229	270	8
013	120	2		59,950	279	9
3,881	132	I 2		668	282	3
745	136	4		376	292	10
606	139	3		074	302	10
448	158	19		58,770	304	2
280	168	10		462	308	4
110	170	2		138	324	16
2,938	172	2		57,811	327	3
756	182	10		480	331	4
563	193	11		139	341	10
362	201	8		56,795	344	3
151	211	10		441	354	10
1,938	213	2		073	368	14
718	220	7		55,700	373	5
494	224	4		324	376	3
261	233	9		936	388	12
019	242	9		, ,		

Die zweite Kolonne zeigt lauter wachsende Zahlengrößen; wir haben es also in der Tat mit einer Reihenentwicklung zu tun. Nun verlangt das Gesetz, daß die zweiten Differenzen einander gleich sein sollen. Ein Blick in die Tabelle zeigt, daß das durchaus nicht der Fall ist. Es wurde aber schon darauf aufmerksam gemacht, daß Messungsfehlern von  $\frac{1}{100} - \frac{2}{100}$  einer A.E. Änderungen in den vierstelligen Schwingungszahlen von 0,004-0,008 entsprechen. Hierdurch fallen nun die Unterschiede in den zweiten Differenzen heraus und man ist berechtigt, aus den gegebenen Zahlen der dritten Kolonne einen mittleren Wert für die Serie zu nehmen; man erhält so für 2b:0,00766. Bildet man nun umgekehrt mit diesem Werte die Serie, so zeigen sich bei dem letzten Drittel der hier angegebenen Schwingungszahlen größere Abweichungen und man muß den Wert von 2b so lange abändern, bis die Abweichungen auf ein Minimum gesunken sind. Damit ist nun eine Unbekannte der Formel bestimmt und es kommt darauf an, den Wert für die Schwingungszahl der Kante zu ermitteln. Man erreicht dies auf zwei Arten. Die erste Differenz zwischen den Zahlen 2064,359 und 2064,251

beträgt 108; 2b ist abgerundet = 0,0075, der Quotient dieser beiden Zahlen ist 14, d. h. die Zahl 2064,359 ist die 14. Linie der Serie  $C_1$ ; damit sind b und n bestimmt und man erhält daraus leicht die Kante.

Man kann aber auch so verfahren, daß man aus der Schwingungszahl der 14. Linie, der ihr entsprechenden ersten und zweiten Differenz schrittweise die 13., 12. u. s. w. bildet. Auf diesem Wege kommt man zu einem Werte für die Kante, der wenig von dem anders gefundenen abweicht. Es hat sich nun ergeben, daß für die Serie  $C_1$  die Werte  $\frac{1}{\lambda_0} = 2065,110$  und b = 0,00377 die günstigsten sind.

Die folgende Tabelle soll die Größe der Genauigkeit zeigen. Die Spalte "n" enthält die Ordnungszahl, in der zweiten stehen die gegebenen Werte der Schwingungszahlen, die dritte bringt die berechneten, die vierte endlich die Abweichungen (A.).

C,.

	·	<u></u>	
n	i À gegeben	$\frac{1}{\lambda}$ berechnet	A
14	2064,359	2064,369	- 0,01
15	251	262	- 9
16	133	. 145	- 12
17	013	020	- 7
18	3,881	3,888	- 7
19	745	749	- 4
20	606	602	+ 4
2 I	448	448	0
22	280	285	- 5
23	110	116	_ 6
24	2,938	2,938	0
25	756	754	+ 2
26	563	561	+ 2
27	362	359	+ 3
28	151	154	- 3
29	1,938	1,939	_ i
30	718	717	+ 1
31	494	487	+ 7
32	261	249	+ 12
33	019	014	+ 5
34	60,761	60,752	+ 9
35	499	492	+ 7
36	229	224	+ 5
37	59,950	59,949	+ 1

C <sub>1</sub> (Fortsetzung).			
n	ι λ gegeben	i À berechnet	A
38	2059,668	2059,666	+ 2
39	376	376	0
40	074	078	- 4
41	58,770	58,773	- 3
42	462	460	+ 2
43	138	139	- I
44	57,811	57,813	<b>– 2</b>
45	480	476	+ 4
46	139	133	+ 6
47	56,795	56,782	+ 13
48	441	424	+ 17
49	073	058	+ 15
50	55,700	55,685	+ 15
51	324	303	+ 21
52	54,936	54,916	+ 20

Die Tabelle zeigt, daß das erste Gesetz Deslandres' für diese Serie recht gut stimmt. In den folgenden Tabellen wird gezeigt werden, daß es auch für die Serien C<sub>2</sub>, C<sub>3</sub> und auch für die wenigen Zahlen der vierten Serie stimmt. Die Anordnung der Tabellen ist dieselbe; ich habe aber nur jedesmal die 5. und 10. Linie genommen.

Es wurden für diese Serien die Größen a und b in gleicher Weise berechnet wie für  $C_1$ . Dabei ergab sich, daß die Übereinstimmung zwischen den gegebenen und berechneten Werten die beste ist, wenn für  $C_3$ :

$$\frac{1}{\lambda_0} = 2065,051, \ b = 0,00378,$$
 für  $C_3$ : 
$$\frac{1}{\lambda_0} = 2065,213, \ b = 0,00356,$$
 für  $C_4$ : 
$$\frac{1}{\lambda_0} = 2065,146, \ b = 0,00376 \text{ ist.}$$

C <sub>2</sub> .				
n	i À gegeben	$\frac{1}{\lambda}$ berechnet	А	
15	2064,210	2064,200	+ 10	
20	63,553	63,539	+ 14	
25	62,699	62,688	+ 11	

C <sub>3</sub> (Fortsetzung).					
n	1	i À berechnet	A		
30	61,662	61,649	+ 13		
35	60,420	60,432	<b>— 12</b>		
40	58,998	59,003	- 5		
45	57,400	57,396	+ 4		
50	55,608	55,601	+ 7		
		C <sub>3</sub> .			
n	$\frac{1}{\lambda}$ gegeben	$\frac{1}{\lambda}$ berechnet	A		
26	2062,811	2062,806	+ 0,005		
30	62,017	62,009	+ 8		
35	60,868	60,852	+ 16		
40	59,524	59,517	+ 7		
45	58,013	58,004	+ 9		
50	56,305	56,313	+ 8		
53	55,210	55,213	+ 3		
		C <sub>4</sub> .			
n	$\frac{1}{\lambda}$ gegeben	I À berechnet	А		
43	2058,187	2058,194	- 7		
44	57,867	57,867	o		
45	57,540	57,532	+ 8		
46	57,200	57,190	+ 10		
47	56,852	56,840	+ 12		

Wie man aus diesen Tabellen ersieht, ist die Übereinstimmung eine gute.

Es erstreckt sich aber die Prüfung des Gesetzes bis jetzt nur auf die 50 ersten Linien. Diese liegen in dem Bereich der ersten und zweiten Kante. Nun sieht man aber schon aus den Aufnahmen, daß die Serien aller Wahrscheinlichkeit nach ihre Fortsetzung in dem übrigen Teile der Bandengruppe haben. Die Rechnung bestätigt dies. — In den folgenden Tabellen gebe ich für jede Serie ihre Fortsetzung an. Diese Tafeln werden zeigen, inwieweit das erste Gesetz Delandres' für so große Serien, wie sie hier existieren, Gültigkeit hat.

^	•	
L	٠,	٠

	I	I	
n	$\frac{1}{\lambda}$	$\frac{1}{\lambda}$	A
	gegeben	berechnet	
55	2053,728	2053,706	22
60	51,558	51,538	20
65	49,217	49,182	35
70	46,685	46,637	48
75	43,954	43,904	50
8o	41,162	40,982	180
85	38,101	37,872	229
90	34,871	34,573	298
95	31,435	31,086	349
100	27,834	27,410	424
105	24,047	23,546	481
110	20,080	19,493	587
115	15,901	15,252	649
120	11,524	10,822	702
125	07,000	06,204	796
130	02,604	01,739	0,865
135	1997,380	1996,402	0,978
140	92,115	91,022	1,093
145	87,064	85,846	1,218

# C<sub>2</sub>.

n	ι λ gegeben	$\frac{1}{\lambda}$ berechnet	A	
55	2053,643	2053,616	27	
60	51,475	51,443	32	
65	49,150	49,080	70	
70	46,581	46,529	52	
75	43,920	43,788	132	
8o	41,079	40,859	220	
85	38,010	37,740	270	
90	34,774	34,433	341	
95	31,339	30,936	403	
100	27,747	27,251	. 5 496	
105	23,932	23,376	556	
110	19,970	19,313	657	
120	11,379	10,619	760	
130	02,134	01,170	96 <b>4</b>	
140	1992,162	1990,963	1,199	
145	86,866	85,576	1,290	

Zeitschr. f. wiss, Phot. 1.

13

	C <sub>3</sub> .				
n	<u>r</u>	I I	A		
	gegeben	berechnet			
55	2054,463	2054,444	19		
60	52,422	52,397	25		
65	50,251	50,172	79		
70	47,893	47,769	124		
75 •	45,362	45,188	174		
80	42,629	42,429	200		
90	36,688	36,377	311		
100	30,035	29,613	412		
110	22,729	22,137	590		
120	14,755	13,949	806		
130	05,961	05,049	912		
140	1996,657	1995,437	1,220		

Diese Taseln zeigen, daß das erste Deslandres'sche Gesetz bis zur 50.-60. Linie jeder Serie Gültigkeit hat. Dann aber wachsen die Unterschiede sehr rasch und betragen bei der 140. Linie sämtlicher drei Serien gegenüber den gegebenen Werten 3-4 A.E. Diese Tatsache ist aber schon bekannt. Die Herren Kayser und Runge haben nämlich an der Cyanbande gezeigt, daß die von ihnen gefundene große Serie mit über 170 Linien bis zur 60. Linie dem Gesetz folgt, dann aber zusehends immer größere Abweichungen liefert. Es stimmt dies wieder mit einer Bemerkung des Herrn Deslandres überein, der sagt, daß er sein Gesetz nur an Serien bis zu 70 Linien geprüft und es da annäherungsweise bestätigt gefunden habe. Die hier aufgestellten drei großen Serien können deshalb sehr wohl zur Unterstützung des von Kayser und Runge gefundenen Resultates dienen, daß das erste Gesetz bis zur 60.-70. Linie gilt. Dann aber zeigen die Serien ein anderes Verhalten, als es die Formel verlangt.

Ich will zum Beweise des ersten Teils der eben ausgesprochenen Behauptung noch 3 Serien anführen, die in der Bandengruppe D liegen; ich bezeichne sie mit  $D_1$ ,  $D_2$  und  $D_3$ . Die Werte für die Kanten und die zweiten Differenzen sind auf dieselbe Weise gefunden, wie bei den früheren Serien und zwar betragen sie für  $D_1$ :

$$\frac{1}{\lambda_0} = 1968,720, \ b = 0,00305,$$
 für  $D_2$ :
$$\frac{1}{\lambda_0} = 1968,490, \ b = 0,00354,$$

für D<sub>s</sub>:

$$\frac{1}{\lambda_0}$$
 = 1968,571,  $b$  = 0,00302.

1	1	1	
n	λ	1	A
	gegeben	berechnet	
20	1967,510	1967,500	+ 0,01
25	66,828	66,814	+ 14
30	65,975	65,982	- 7
35	64,992	65,004	- 12
40	63,832	63,840	- 8
45	62,512	62,544	- 32
50	61,105	61,095	+ 10

	ν <sub>3</sub> .				
n	ι λ gegeben	$\frac{1}{\lambda}$ berechnet	A		
20	1967,062	1967,074	- 12		
25	66,258	66,277	- 19		
30	65,290	65,304	- 14		
35	64,155	64,153	+ 2		
40	62,847	62,830	+ 17		
45	61,310	61,321	- 11		

Von der Gruppe D<sub>8</sub> habe ich nur wenige Linien auf der Platte verfolgen können; ich werde deshalb hier den Vergleich auf alle Zahlen ausdehnen.

	D <sub>3</sub> .				
n	$\frac{1}{\lambda}$ gegeben	i	A		
38	1964,224	1964,210	+ 14		
39	63,990	63,978	+ 12		
40	63,748	63,749	- I		
41	63,495	63,500	<b>–</b> 5		
42	63,250	63,244	+ 6		
43	62,990	62,987	+ 3		
44	62,729	62,724	+ 5		
45	62,454	62,456	<b>– 2</b>		
46	62,169	62,181	— I 2		
47	61,878	61,900	<b>— 12</b>		

Es zeigt sich auch hier, daß die Übereinstimmung eine recht gute ist; die Abweichungen werden wohl nur auf Fehlern in den Messungen beruhen.

Ich möchte hier noch auf einen wichtigen Umstand aufmerksam machen. Wie die Rechnung ergibt, hat jede der hier angeführten Serien — und so ist es auch bei allen andern, die ich nicht hinschreibe — eine eigene Kante; eine Serie geht jedesmal bis an die gemessene Kante heran und die andern Kanten liegen etwas weiter im Innern der Gruppe. Es ist dies von vorneherein nicht selbstverständlich und es ist die Meinung noch geteilt, ob die Serien von einer einzigen Kante ausgehen oder ob sie mit eigner Kante für sich bestehen. Die Aufnahmen geben darüber leider keine Auskunft, da der Anfang nie aufgelöst erscheint.

Das zweite Deslandres'sche Gesetz sagt aus, daß sämtliche Serien, die von ein und demselben Bandenanfange ausgehen, identisch sein sollen. Gehen also etwa von einer Kante zwei Serien aus, so laufen diese nebeneinander her und bleiben stets um dasselbe Stück gegen einander verschoben, oder, noch anders ausgedrückt: Denken wir uns die Linien einer Serie als starres Gebilde unter einander verbunden und transportabel, so behauptet das Identitätsgesetz, daß man zwei oder auch mehrere solcher Gebilde vollständig zur Deckung bringen kann. In der mathematischen Formel drückt sich der Inhalt dieser Ansicht so aus, daß nur die Zahl a für verschiedene Serien verschieden ist, daß also vor allem das b sämtlicher von einer Kante ausgehenden Serien dasselbe sein muß. Nun zeigt aber der Vergleich dieser Zahlen für die vier Serien C oder für die drei Serien D, daß das nicht der Fall ist.

Damit ist aber erwiesen, daß das Identitätsgesetz keine Gültigkeit hat.

Das dritte Gesetz Deslandres' verlangt, daß sich die Kanten eines Bandenspektrums ebenso zu identischen Serien zusammenstellen lassen, wie es nach den beiden ersten Gesetzen für die Linienserien sein soll; und zwar erhält man hier jedesmal eine Serie dadurch, daß man aus jeder Gruppe eine Kante herausnimmt. In den folgenden Tabellen (S. 171) gebe ich nun die Wellenlängen und Schwingungszahlen der Kanten der vier Gruppen des Tonerdespektrums wieder.

Ich habe nun die folgende (S. 171) Art der Zusammenstellung der Kanten als die beste gefunden, indem nämlich die Differenzen der Schwingungszahlen dieser Kanten noch am ehesten als Glieder einer Reihe aufgefaßt werden können.

G	ruppe A.			Gruppe	В.
λ	1 1			2	ī
4470,670	2236	,801	46	48,162	2151,388
4494,039	2225	170	46	71,600	2140,594
4516,360	2214	172	46	94,445	2130,177
4537,019	2204	,090	47	15,468	2120,680
4557,515	2194	,178	47	35,965	2111,502
4576,491	2185,				
4593,932	2176,	784			
Gı	ruppe C.			Gruppe	D.
λ	1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1	•		2	ī
4842,367	2065,	105	50	79,549	1968,679
4866,541	2054,	-	51	02,303	1959,899
4888,421	2045,	650	51	23,444	1951,812
	1		51	43,059	1944,368
			51	60,999	19 <b>3</b> 7,609
	Diff.		Diff.		Diff.
2214,174		2204,090		2194,178	
2151,388	62,786	2140,594	63,496	2130,177	64,001
				2065,105	65,072
		Diff.		Diff.	
	2185,080		2176,784		=
	2120,680	64,400	2111,502	65,282	
	2054,847	65,833		- 1	

Es gelingt nun auch bei einer andern Anordnung nicht, die Kanten der IV. Gruppe mit einzureihen. Diese Gruppe ist nämlich weiter nach dem roten Ende zu gerückt, als es nach dem Gesetz zulässig ist. Dies Verhalten der Gruppe D ist jedenfalls ganz auffallend; anzunehmen, sie gehöre nicht zum Bandenspektrum der Tonerde, geht schon deshalb nicht an, weil sie mit der gleichen Intensität wie die übrigen Gruppen auf den Aufnahmen erscheint. Dann aber ist diese Annahme vor allem deshalb unzulässig, weil diese Gruppe dieselbe Struktur, dieselbe Anzahl der Serien hat wie die übrigen. Ich nehme daher an, daß die drei ersten Gruppen für sich zusammen ein Gruppengefüge bilden und daß mit der vierten Gruppe ein neues Gruppenganze beginnt, von dem aber nur der erste Teil kräftiger in die Erscheinung tritt.

# Wellenlängen der Gruppe C.

λ	λ	λ	λ	ı	λ	λ
4903,720	4891,156	4878,800	4869,305	4858,984	4849,806	4842,367
4,515	1,277	8,880	9,395	9,055	9,917	2,975
4,844	1,503	9,164	9,460	9,400	50,124	3,146
5,017	1,615	9,912	9,672	9,528	0,323	3,290
5,230	1,775	80,073	9,805	9,700	0,455	3,495
6,088	2,303	0,332	70,042	9,820	0,644	3,742
6,322	2,478	0,570	0,258	60,172	0,850	3,925
6,528	2,559	0,730	0,455	0,314	0,970	4,418
6,747	2,887	0,934	0,750	0,488	1,189	4,196
7,162	3,150	1,120	0,920	0,600	1,399	4,372
7,568	3,330	1,259	1,242	0,975	1,546	4,468
8,059	3,648	1,513	1,485	1,120	1,751	4,649
8,269	3,829	2,236	1,582	1,326	1,980	4,722
9,587	4,122	2,438	1,743	1,412	2,130	4,929
9,803	4,310	2,715	2,040	1,792	2,324	5,020
9,93	4,570	3,067	2,292	1,933	2,574	5,240
10,566	5,009	3,452	2,500	2,153	2,746	5,329
0,732	5,198	3,590	2,623	2,240	2,910	5,558
1,127	5,652	3,720	2,785	2,765	3,193	5,650
1,350	5,933	4,000	2,944	2,990	3,373	5,882
1,844	6,102	4,500	3,130	3,092	3,537	6,010
2,430	6,254	4,666	3,352	3,640	3,829	6,257
2,706	6,382	4,867	3,511	3,862	3,987	6,365
2,940	6,569	5,270	3,915	3,950	4.165	6,650
3,254	7,090	5,949	4,056	4,523	4,486	6,740
3,476	7,288	6,100	4,344	4,740	4,658	6,931
4,110	7,385	6,198	4,541	4,810	4,819	7,051
4,316	7.763	6,517	4,630	5,412	5,186	7,149
4,550	7,952	6,984	4,944	5,629	5,335	7,336
5,935	8,192	7,120	5,122	5,682	5,490	7,455
6,174	8,815	7,311	5,466	6,331	5,839	7,567
6,632	9,170	7,530	5,590	6,541	6,018	7,752
6,954	9,369	7,800	5,700	6,792	6,174	7,881
7,552	9,950	8,421	6,030	6,943	6,552	8,017
7,811	4900,250	8,584	6,234	7,032	6,726	8,191
8,299	0,345	8,86o	6,564	7,254	6,865	8,337
8,462	0,571	9,110	6,638	7,452	7,280	8,451
9,226	0,790	9,325	6,854	7,810	7,450	8,644
9,479	1,465	9,492	6,990	8,066	7,573	8,809
9,842	2,023	9,671	7,451	8,443	7,995	8,920
20,599	2,251	9,839	7,630	8,654	8,182	9,114
0,920	2,547	90,162	7,755	8,775	8,300	9,305
1,150	3,044	0,473	7,985	8,892	8,644	9,406
1,633	3,515	0,980	8,550	9,194	8,760	9,620

Wellenlängen der Gruppe C (Fortsetzung).

2	λ	λ	l a	λ	λ	λ
4922,003	4933,401	4945,166	4960,561	4975,807	4992,905	5012,398
2,627	4,055	5,498	0,861	6,191	3,496	2,804
2,856	5,012	6,344	1,267	8,046	4,231	4,134
3,765	5,251	6,630	1,577	8,443	4,670	4,511
4,007	5,602	7,112	1,867	80,102	6,659	4,677
4,349	5,792	7,566	2,302	0,300	7,067	6.696
4,580	6,244	8,317	2,687	0,704	9,109	7,080
4,865	6,502	8,595	2,996	2,192	9,500	7,102
5,412	6,857	8,815	3,382	2,561	5001,192	7,466
5,688	7,115	9,622	4,820	2,973	1,570	9,294
6,023	7,344	50,298	5,129	4,196	1,936	9,672
6,312	7,732	0,568	6,972	4,588	3,354	9,790
6,854	8,710	1,264	7,297	4,856	3,788	21,895
7,492	8,992	1,932	8,305	5.141	4,056	2,291
7,827	9,300	2,311	8,752	6,232	4,411	4,512
8,040	9,592	2,566	9,491	6,578	5,600	4,963
8,282	40,322	3,722	70,335	7,180	6,034	7,187
9,580	0,594	4,332	0,605	7,553	6,557	7,644
9,807	0,875	4,601	1,214	8,323	6,893	9,872
30,222	1,622	5,402	1,355	8,702	7,892	30,332
1,044	1,954	6,407	1,713	9,517	8,371	2,550
1,370	2,499	6,661	2,264	9,906	9,066	3.052
1,581	2,775	7,254	2,588	90,366	9,500	
2,046	3,536	8,467	3,575	0,770	10,085	
2,577	3,816	8,750	3,948	1,883	0,502	
2,814	4,414	9,054	4,244	2,276	1,595	
3,177	4,718	9,734	4,598	2,523	1,936	

# Wellenlängen des Anfanges des Gruppe D.

λ	λ	λ	λ	λ	λ	λ
5079,549	5082,713	5084,969	5087,815	5090,413	5092,952	5095,660
9,970	2,871	5,101	7,998	0,637	3,195	6,029
80,093	3,049	5,383	8,307	0,846	3,420	6,278
0,212	3,219	5,543	8,530	1,035	3,594	6,400
0,456	3,398	5,820	8,882	1,247	3,885	6,782
0,683	3,571	6,019	9,078	1,478	4,121	7,060
0,877	3,730	6,314	9,270	1,673	4,268	7,156
1,022	3,933	6,543	9,447	1,883	4,640	7,567
2,127	4,160	6,798	9,641	2,085	4,835	7,845
2,240	4,328	6,982	9,812	2,303	4,945	8,359
2,393	4,563	7,290	90,034	2,526	5,302	8,633
2,566	4,700	7,478	0,242	2,759	5,510	9,165

Die vorliegende Arbeit wurde im physikalischen Institut der Universität Bonn ausgeführt. Es ist für mich eine ehrende Pflicht, dem Direktor dieses Institutes, Herrn Professor Dr. H. Kayser für die Überweisung der Arbeit und die stets bereite Hilfe auch an dieser Stelle meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

Dank schulde ich auch Herrn Privatdozenten Dr. A. Hagenbach, der mich mit seinem bewährten Rat oft unterstützt hat.

(Eingegangen am 24. Juni 1903.)

#### Über einige neue Sensibilisatoren.

Von E. König (Höchst a./M.)

(Vortrag, gehalten auf dem Kongreß für angewandte Chemie in Berlin, 3. Juni 1903.)

H. W. Vogel machte im Jahre 1873 die für die Entwicklung der Photographie sehr bedeutsame Entdeckung, daß Bromsilber-Kollodium, welches bekanntlich nur für Blau empfindlich ist, durch Beimengung von Farbstoffen auch für grüne, gelbe und rote Lichtstrahlen sensibilisiert werden kann. Bald wurden auch Farbstoffe aufgefunden, welche auf Bromsilbergelatine sensibilisierend wirken und im Laufe der Zeit ist durch die Arbeiten zahlreicher Forscher eine große Menge solcher Farbstoffe bekannt geworden. Man findet unter diesen Sensibilisatoren unterschiedslos saure und basische, echte und unechte, Woll- und Baumwollfarbstoffe, so daß es vorläufig ganz unmöglich erscheint, eine Gesetzmäßigkeit in der eigentümlichen Wirkung der Sensibilisatoren aufzufinden. Unter den für Grün und Gelb sensibilisierenden Farbstoffen nehmen zwei Phtaleine die wichtigste Stellung ein, das Eosin und vor allem das von Eder zuerst angewandte Erythrosin, ersteres Tetrabrom- letzteres Tetrajodfluorescein, welches von allen bisher bekannten Farbstoffen das stärkste Sensibilisierungsvermögen für Grüngelb besitzt. Das Erythrosin vereinigt alle Eigenschaften eines guten Sensibilisators, vor allem drückt es die Gesamtempfindlichkeit des Bromsilbers nicht herab und liefert reine photographische Schichten. Während wir also für Gelbgrün in dem Erythrosin einen vorzüglichen Sensibilisator besitzen, liegt die Sache bei den Orange- und Rot-Sensibilisatoren ganz anders. Anfangs war das Cyanin der einzig bekannte Rot-

Dieser Körper entsteht bei der Einwirkung von Sensibilisator. Ätzkali auf ein Gemenge von Lepidin- und Chinolinalkyljodid, er gehört zu den ältesten Teerfarbstoffen, hat aber trotz seiner prachtvoll blauen Nuance niemals praktische Verwendung in der Färberei gefunden, weil er total lichtunecht ist. Das Cyanin sensibilisiert zwar ziemlich kräftig für Gelb und Orangerot, weniger jedoch für Grün, es drückt die Gesamtempfindlichkeit der Platten auf etwa 1/10 herab und liefert sehr unreine, leicht schleiernde photographische Schichten. Wie schwer es ist, mit Cyanin zu arbeiten, geht schon aus der großen Anzahl von Vorschriften für die Sensibilierung mit Cyanin hervor. Der eine setzt dem Farbbade Dextrin, ein anderer Essigsäure, ein dritter Borax zu, um den leidigen Schleier und die Fleckenbildung zu bekämpfen. Selbst wenn das zuweilen gelingen mag, das Arbeiten mit Cvanin ist stets sehr unsicher und die geringe Empfindlichkeit und mangelhafte Haltbarkeit der Platten bleibt immer bestehen. Zwar ist man nicht auf das Cyanin allein angewiesen; Eder, Valenta, Eberhard und andere haben zahlreiche Farbstoffe aus den verschiedensten Klassen als mehr oder minder brauchbare Orange- und Rotsensibilisatoren erkannt, doch hat von allen diesen Farbstoffen, soweit mir bekannt ist, kein einziger sich als wertvoll für die Herstellung rotempfindlicher oder panchromatischer Trockenplatten erwiesen. Entweder ist das Sensibilisierungsband zu schmal, die Platten neigen zu Flecken- und Schleierbildung oder die Gesamtempfindlichkeit wird stark herabgedrückt.

Durch die in den letzten Jahren mehr und mehr in den Vordergrund tretende Dreifarbenphotographie machte sich das Bedürfnis nach einer Platte, die für alle Lichtarten genügend empfindlich ist, immer mehr geltend. Wenn wir auch von diesem Ziel meiner Ansicht nach immer noch recht weit entfernt sind, so sind wir demselben doch zunächst durch die Einführung eines neuen Sensibilisators durch Prof. Miethe ein gut Stück näher gekommen. Dieser Sensibilisator ist das Chinaldin-Chinolinaethylcyanin, ein mit dem alten Lepidin-Cyanin isomerer rotvioletter Farbstoff, der im Jahre 1883 von Spalteholz durch Einwirkung von Ätzkali auf ein Gemenge von Chinaldin- und Chinolinäthyljodid erhalten wurde. Dieser von Prof. Miethe Äthylrot genannte Farbstoff besitzt vor dem Lepidin-Cyanin ganz bedeutende Vorteile; er liefert ein gleichmäßiges ununterbrochenes Sensibilisierungsband von Orange bis Violett, setzt die Gesamtempfindlichkeit der Platte nicht herab und liefert reine haltbare photographische Schichten, allerdings ist das

Sensibilisierungsvermögen für das eigentliche Rot des Spektrums nicht sehr bedeutend.

Es war wünschenswert, Farbstoffe aufzufinden, die der photographischen Platte eine höhere Rotempfindlichkeit erteilen sollten, als es das Äthylrot vermag. Die Vermutung, daß Chinaldincyanine von möglichst blauer Nüance die gewünschte Eigenschaft besitzen würden, lag zunächst nahe, wenn sich auch nachher herausstellte, daß gerade einigen weniger bläulichen Farbstoffen das stärkste Sensibilisierungsvermögen für Rot zukommt.

Miethe und Traube hatten bereits die Homologen des Äthylrots untersucht, d. h. diejenigen Farbstoffe, bei denen an das Stickstoffatom verschiedene Alkylreste wie Methyl, Propyl, Butyl u. s. w. gebunden sind. Diese Farbstoffe unterscheiden sich mehr durch ihre Löslichkeitsverhältnisse als durch ihr Sensibilisierungsvermögen; nur das Methylrot wäre in mancher Beziehung dem Äthylrot vorzuziehen, wenn es nicht leichter als dieses zu Schleierbildung Veranlassung gäbe.

Ich versuchte nun durch Ersatz eines oder mehrerer Wasserstoffatome im aromatischen Kern der Cyanine zu blaueren Farbstoffen zu gelangen. Die o-substituierten Chinaldine und Chinoline Schon die Addition des Alkylzeigten sich bald als unbrauchbar. jodids vollzieht sich bei diesen Basen sehr schwer. o-Toluchinolinalkyljodid gibt mit Lepidin oder Chinaldinen überhaupt keinen Farbstoff und das o-Toluchinaldin gibt mit Chinolin nur ganz minimale Ausbeuten an Cyanin. Viel günstiger verhalten sich die m- und Aus solchen habe ich eine große Menge p-substituierten Basen. neuer Cyaninfarbstoffe hergestellt, bei denen ein oder mehrere Wasserstoffatome der aromatischen Kerne durch CH<sub>3</sub>, OCH<sub>5</sub>, OC<sub>5</sub>H<sub>5</sub>, Cl oder Br ersetzt sind. Auffällig ist, daß das Lepidin-p-toluchinolincyanin die Gesamtempfindlichkeit der Platte nicht annähernd so stark drückt wie das Lepidinchinolincyanin, leider ist aber die Schleiererzeugung beiden gemeinsam. Ganz schleierfrei arbeiten die durch Cl oder Br substitutierten Chinaldincyanine, drücken aber die Gesamtempfindlichkeit ziemlich stark.

Fast alle neu hergestellten Farbstoffe zeichnen sich durch große Kristallisationsfähigkeit aus und alle besitzen ein beträchtliches Sensibilisierungsvermögen. Durch besonders gute Eigenschaften fielen bei der Untersuchung die Derivate des p-Toluchinaldins auf. Unter der großen Anzahl der neuen Farbstoffe erwies sich das p-Toluchinaldin-p-Toluchinolin-äthylcyaninjodid für die Praxis als das beste, wie

auch die Untersuchung der Herren Eder und Valenta ergab. Jene Verbindung wird unter dem Namen "Orthochrom-T" in den Handel gebracht. Das Orthochrom-T kristallisiert ähnlich wie das Äthylrot in schönen grünen Kristallen, es unterscheidet sich von diesem durch seine größere Löslichkeit sowohl in Wasser wie in Alkohol und durch bedeutend blauere Nuance. Seiner Herstellungsweise entsprechend ist es isomer mit einem Chinaldinchinolinbutylcyaninjodid.

In seinem Sensibilisierungsvermögen gleicht das Orthochrom-T dem Äthylrot, es liefert ein gut geschlossenes Sensibilisierungsband, welches jedoch weiter ins Rot hinein geht als dasjenige des Äthylrots.

Ein anderer Farbstoff, der erst in allerletzter Zeit hergestellt wurde, das p-Toluchinaldinchinolinmethylcyaninjodid übertrifft das Orthochrom-T noch beträchtlich durch stärkeres Sensibilisierungsvermögen für Rot. Nach Eders Bestimmung ist die Empfindlichkeit der mittels dieses Farbstoffs hergestellten Platten im Rot des Spektrum 21/2 mal so groß wie die der Äthylrotplatten. Die von Prof. Valenta hergestellten Aufnahmen des Sonnenspektrums zeigen, daß mit steigender Belichtung bei Äthylrot die photographische Wirkung von D nach C nur langsam fortschreitet und unter den gewählten Belichtungszeiten C überhaupt nicht mehr erreicht, während die mit dem neuen Farbstoff präparierten Platten die Frauenhofersche Linie C mit aller Deutlichkeit wieder geben. In der Praxis zeigt sich die höhere Rotempfindlichkeit der mit den neuen Farbstoffen präparierten Platten dadurch, daß das Rot (gleiche Belichtungszeiten u. s. w. vorausgesetzt) bedeutend heller wiedergegeben wird. als bei Äthylrotplatten, was für die Reproduktionstechnik und die Dreifarbenphotographie selbstverständlich von großer Wichtigkeit ist.

Während das Orthochrom-T fast alle bisher untersuchten Plattensorten und alle Arten von Bromsilberemulsionen sauber und schleierfrei sensibilisiert, ist das bei dem zuletzt erwähnten Farbstoff nicht der Fall. Einige Plattensorten, die sich mit Orthochrom-T vorzüglich sensibilisieren lassen, geben regelmäßig bei Anwendung des p-Toluchinaldinchinolinmethylcyanins mehr oder weniger starken Schleier, wenigstens bei etwas längerem Aufbewahren. Folgende Beobachtung kann vielleicht zur Erklärung dieser merkwürdigen Erscheinung beitragen. Alle Methylcyanine, das Methylrot sowohl wie der eben eben erwähnte neue Farbstoff und sämtliche anderen aus Jodmethylaten hergestellten Cyanine werden auf Zusatz von etwas Pyrogallol, Brenzkatechin oder Resorcin zu ihrer sodaalkalischen Lösung bräunlich-gelb gefärbt; die Lösung scheidet flockige

Niederschläge ab, deren Natur ich noch nicht mit Sicherheit erkannt habe. Die Äthylcyanine bleiben bei gleicher Behandlung völlig unverändert. Diese Reaktion deutet entschieden darauf hin, daß die Methylcyanine labilere Verbindungen darstellen als die höheren Homologen; offenbar hängt mit diesem leichteren Zufall auch die schleiernde Wirkung der Methylcyanine zusammen.

Es ist nicht nötig, daß bei der Darstellung der Cyanine die Chinaldin- und Chinolin-Jodalkylate dasselbe Alkyl enthalten. Man kann auch das Jodmethylat eines Chinaldins mit dem Jodäthylat eines Chinolins oder umgekehrt kondensieren. Diese schön kristallisierenden Farbstoffe scheinen sich in Bezug auf Schleierbildung günstiger als die Methylcyanine zu verhalten.

Eine wirklich orthochromatische Platte ist nun trotz ihrer Rotempfindlichkeit die Orthochromplatte noch nicht. müßte nach Eders Handbuch orange oder hellblau gleich hell wiedergeben, das ist aber bei einer Aufnahme ohne Filter durchaus nicht der Fall. Es überwiegt vielmehr noch bei weitem die hohe Empfindlichkeit des nicht sensibilisierten Bromsilbers für die blauen Strahlen. Photographiert man eine Farbentafel mittels einer Äthylrotoder Orthochromplatte ohne Filter, so wird nur violett, blau, grün und gelb wiedergegeben; ein helles Orange wirkt noch schwach, dunkles Orange und Rot wirken gar nicht mehr. Will man Rot hell wiedergeben, so muß man ein so starkes Orangefilter einschalten, daß Blau überhaupt nicht kommt, es sei denn, daß man das Blau durch eine nachträgliche Belichtung ohne Filter zur Wirkung bringt.

Bei der Aufnahme einer Farbentafel ohne Filter gibt eine Orthochromplatte fast genau dasselbe Bild wie eine Erythrosinbadeplatte — nur das Blau erscheint bei der Orthochrom-T-Platte mehr gedämpft.

Die Rotempfindlichkeit der mit den neuen Farbstoffen präparierten Platten ist also nur eine relativ hohe; das kann nicht genug betont werden, um Mißverständnissen vorzubeugen.

Immerhin erscheint es durchaus nicht ausgeschlossen, daß einmal ein Farbstoff gefunden wird, der noch viel stärker für Rot sensibilisiert, und meine Ausführungen sollen nur dazu dienen, über den gegenwärtigen Stand der Dinge auf diesem Gebiete zu berichten.

(Eingegangen am 25. Juni 1903.)

#### Referate.

#### Entladungen, elektrische Wellen.

- E. Hagen und H. Rubens. Über Beziehungen zwischen dem Reflexionsvermögen der Metalle und ihrem elektrischen Leitvermögen. (Verh. d. deutsch. phys. Ges. 5. 113—117. 1903. Sitzungsber. d. königl. Akad. d. Wiss. Berlin. 269—277. 1903.)
- M. Planck. Über die optischen Eigenschaften der Metalle für lange Wellen. (Sitzungsber. d. königl. Akad. d. Wiss. 278 bis 280. 1903.)
- E. Cohn. Metalloptik und Maxwellsche Theorie. (Sitzungsber. d. königl. Akad. d. Wiss. Berlin. 538-542. 1903.)

Die Mitteilungen von E. Hagen und H. Rubens enthalten die Resultate von Versuchen über die Reflexion hauptsächlich ultraroter Strahlen an Metallspiegeln.<sup>1</sup>) In der Arbeit von M. Planck werden diese Resultate in nicht ganz einwandfreier Weise mit der Maxwellschen Theorie verglichen, während diejenige von E. Cohn eine vollständige Diskussion der Resultate und ihre Bedeutung für den Gültigkeitsbereich der Maxwellschen Theorie enthält.

Es handelt sich um folgende Frage. Die Maxwellsche Theorie gibt für die Intensität einer an einer Metallfläche reflektierten Welle im Verhältnis zur Intensität der einfallenden Welle eine Beziehung, die außer dem Leitvermögen und der Permeabilität auch noch die unbekannte Dielektrizitätskonstante  $\varepsilon$  des Metalls, und zwar letztere in der Kombination  $\pi n \varepsilon$  (n Wechselzahl der Schwingung) enthält. Auf dem Gebiet der sichtbaren Schwingungen versagt bekanntlich die Maxwellsche Theorie, auf dem Gebiet der elektromagnetisch herstellbaren Wellen aber gibt sie die Verhältnisse richtig wieder, und zwar hat sich hier die Vernachlässigung von  $\pi n \varepsilon$  gegen das Leitvermögen der Metalle durch den Erfolg stets gerechtfertigt. Auf diesem Gebiet ist also das Verhältnis der Intensität einer einfallenden Welle zur Intensität der reflektierten durch das Leitvermögen und die Permeabilität des Metalls, oder bei nicht ferromagnetischen Metallen durch das Leitvermögen allein bestimmt.

Die Versuche von Hagen und Rubens ergaben:

- a) Noch für Wellenlängen von 12  $\mu$ , bei einzelnen Metallen noch bei viel kürzeren Wellen, stimmen die beobachteten und die aus dem Leitvermögen der Metalle allein berechneten Werte gut überein. Daraus folgt:
- 1. Noch bei so schnellen Schwingungen darf die Dielektrizitätskonstante der Metalle (d. h.  $\pi n \epsilon$ ) gegen das Leitvermögen vernachlässigt werden.
- 2. Noch bei so schnellen Schwingungen ist das Leitvermögen der Metalle nicht merklich von demjenigen für stationären Strom verschieden.

<sup>1)</sup> Die experimentelle Anordnung der Versuche ist in Ann. Phys. 8. 1. 1902 beschrieben.

- 3. Da ein Unterschied zwischen Eisen und Stahl einerseits, den nicht ferromagnetischen Metallen andererseits sich nicht ergab, so kann die Permeabilität des Eisens und Stahls bei so schnellen Schwingungen von derjenigen der Luft nicht merklich verschieden sein.
- b) Bei kleineren Wellenlängen stimmen die beobachteten Werte nicht überein mit denjenigen, die aus der Maxwellschen Theorie unter Vernachlässigung von  $\pi n \varepsilon$  gegen das Leitvermögen folgen. Der Grund dafür kann ein zweifacher sein.
- 1. Entweder ist die Vernachlässigung nicht mehr gerechtfertigt, die vollständigen Formeln der Maxwellschen Theorie bleiben aber richtig. Dann muß sich aus den Versuchen von Hagen und Rubens der Wert der Dielektrizitätskonstanten der Metalle ergeben,
- 2. oder es gelten auch die vollständigen Formeln und damit überhaupt die Maxwellsche Theorie bei so schnellen Schwingungen nicht mehr. In dieser Beziehung zeigt die Diskussion:
- 1. Es scheint, daß ein Teil der Beobachtungen von Hagen und Rubens sich durch die vollständigen Maxwellschen Formeln noch in einem Gebiet darstellen läßt, wo die Formeln, bei denen  $\pi n \varepsilon$  gegen das Leitvermögen vernachlässigt ist, versagen. Beobachtungen in diesem Gebiet können also den unbekannten Wert der Dielektrizitätskonstanten der Metalle liefern. Die Aussicht, aus Versuchen der Art, wie sie von Hagen und Rubens angestellt wurden, einen einigermaßen genauen Wert dieser Größe zu bekommen, ist aber sehr gering.
- 2. Alle Beobachtungen von Hagen und Rubens, auch im ultraroten Gebiet, durch Beziehungen, wie sie die Maxwellsche Theorie ergibt, darzustellen, ist ausgeschlossen.

  J. Zenneck.
- J. Härdén. Über die Analyse der Entladungen eines Kondensators in Verbindung mit einer Hochfrequenzspule. (Phys. Zeitschr. 4. 461—465. 1903.)

Im ersten Teil seiner Arbeit leitet der Verf. die bekannte Differentialgleichung für die Entladung eines Kondensators ab und integriert dieselbe in ausführlichster Weise. Im zweiten Teil stellt er die ebenfalls
bekannte Tatsache fest, daß ein durch Wechselstrom betriebenes Induktorium, das den Kondensator lädt, während einer Halbperiode des
Wechselstroms nicht nur eine einzige, sondern mehrere Entladungen des
Kondensatorkreises liefert. Die zur Ermittlung dieser Tatsache benutzte
Anordnung ist für diesen Zweck recht kompliziert.

J. Zenneck.

K. von Wesendonk. Über Spitzenausströmungen infolge von Teslaentladungen. (Phys. Zeitschr. 4. 465—469. 1903.)

Die Sekundärspule eines Teslatransformators endigt in eine Spitze. Die von der Spitze ausgeströmte elektrische Ladung wird auf ihr Vorzeichen untersucht. Das Resultat ist, daß stets vorwiegend positive Ladung von der Spitze ausströmt, gleichgültig, welche Belegung der Kondensatoren im Primärkreis des Teslatransformators an Erde gelegt ist.

Das Ergebnis ist insofern von Interesse, als bei statischer oder langsam veränderlicher Ladung gewöhnlich die Ausströmung negativer

Ladung aus einer Spitze rascher erfolgt als diejenige positiver. Allgemein gilt das allerdings auch hier nicht. Der Verf. zeigt durch Versuche, bei denen er den Teslatransformator durch einen gewöhnlichen Induktor ersetzt, daß man auch in diesem Fall mehr positive Ausströmung erhalten kann, wenn die Spitze Anode des Öffnungsstromes ist, als negative Ausströmung, wenn die Spitze die Kathode des Öffnungsstromes bildet. Um das zu erreichen, braucht nur die Spannung genügend hoch gesteigert zu werden.

#### Neue Bücher.

Felix Auerbach. Das Zeisswerk und die Carl-Zeiss-Stiftung in Jena. 8° und 124 Seiten. 78 Textabbildungen. Jena, Gustav Fischer, 1903.

Der Untertitel des hübschen Heftchens sagt uns, was es bringt: die wissenschaftliche, technische und soziale Entwicklung und Bedeutung des Zeisswerkes wird dargestellt. Aus den kleinsten Anfängen der im Jahr 1846 errichteten Werkstätte von Carl Zeiss, die sich in nichts von anderen mikroskopischen Werkstätten anderer Universitätsstädte unterschied, ist jene imponierende Anlage geworden, die heute 24 wissenschaftliche Mitarbeiter zählt, fast 1400 Arbeiter beschäftigt und über 2 Millionen Mark jährlich an Löhnen zahlt. Der Name, den Zeiss' Mikroskope sich erworben, er hat denselben Klang bei den anderen Erzeugnissen der Werkstätte, bei den photographischen Objektiven und Fernrohrkonstruktionen und bei den Meßapparaten. Mit einigen anderen bekannten Firmen beherrscht heute unsere Industrie den Weltmarkt auf diesen Gebieten; da die Fabrikation der meisten Dinge bei Zeiss noch jung ist, mußte erst neben den älteren bewährten Werkstätten der Platz erkämpst werden. Es ist das größte Verdienst von Carl Zeiss, Abbe gefunden zu haben, der als junger Dozent in Jena Mathematik, Physik und Astronomie lehrte, aber sich kaum mit geometrischer Optik befaßt Wie dann Abbe die versuchende Richtung im Mikroskopbau verließ, sie durch Berechnung ersetzend, welche Erfolge er davon getragen und wie seine Theorie heute die Theorie der Abbildung geworden, das ist bekannt. Der Name Schott und Genossen erinnert an die wichtige Erschmelzung neuer Gläser, an der Abbe beteiligt war. Aber Abbe hat ein ebenso großes Verdienst auf geschäftlichem Gebiet; er erkannte, daß die Beschränkung einer großen Werkstätte auf ein einziges Fabrikat, und sei es das beste, fallen müsse; er hat also die Ausdehnung des Betriebes veranlaßt und er hatte wieder das Geschick, für diese Ausdehnung die Mitarbeiter zu finden. Die Namen sind bekannt, wir dürsen schon des Raumes wegen hier nicht zu weit in die Geschichte des Zeisswerkes hineingehen. Das Einzelne möge man bei Auerbach nachlesen, wo auch die wichtigsten Fortschritte und Erfindungen durch gute Abbildungen dargestellt werden. Manches andere lernt man dabei im Vorbeigehen, so z. B., daß die Prüfung des Linsenschliffs durch das Probierglas, wie es jetzt in allen besseren Werkstätten

gebraucht wird, von Zeiss' Werkführer August Löber stammt. Aber des Verdienstes Abbes, seiner Werkstätte durch Errichtung der Zeissstiftung Dauer gegeben und zugleich in humaner Weise, frei von jeder politischen Spießbürgerei, für die Wohlfahrt seiner Arbeiter gesorgt zu haben, sei trotz der zu großen Ausdehnung dieses Referates ausdrücklich gedacht; als Abbe sich vor Jahresfrist leidend von Jena nach Lugano zurückzog, wurden darüber so viele falsche Gerüchte kolportiert, daß eine autentische Aufklärung, wie die Auerbachs, wohl am Platze ist. Erwähnt seien noch die zahlreichen graphischen Darstellungen der Entwicklung des Werkes in Auerbachs Buch.

Eingegangen sind (Besprechung folgt):

Holm, Photographie bei künstlichem Licht. Kaiserling, Mikrophotographie. Lüppo-Cramer, Trockenplatte. (Sämtlich Verlag von G. Schmidt, Berlin.) — Winkelmann, Handbuch der Physik. 2. Aufl., IV. Bd., 1. Hälfte. (Leipzig, Johann Ambrosius Barth.)

#### **Patentbericht**

von Dr. B. Oettinger, Patentanwalt, Berlin NW. 52.

- Kl. 42h. 142294. Sphärisch, chromatisch und astigmatisch korrigiertes Objektiv aus vier, durch die Blende in zwei Gruppen geteilte Linsen. Fa. Carl Zeiss, Jena.
- Kl. 57b. 142489. Ersatzmittel für die ätzenden und kohlensauren Alkalien in photographischen Entwicklern. Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning, Höchst a. M.
- Kl. 57d. 142406. Verfahren zur Erzeugung photographischer Chromatbilder auf Stahlplatten, -walzen und dergl. Julius Maemecke, Berlin, Alt-Moabit 130.
- Kl. 57b. 143062. Ersatzmittel für die Alkalien in photographischen Entwicklern; Zus. z. Pat. 142489. Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M.
- Kl. 57b. K. 21965. Verfahren zur Herstellung farbiger Photographien. Gustav Koppmann, Hamburg.
- Kl. 57b. V. 4531. Verfahren, um Photographien mehrfarbig zu tonen. Solon Vathis, Paris.
- Kl. 57b. L. 17274. Lichtempfindliche Schichten tragende Films aus Nitrozellulose. Dr. Hans Lüttke, Wandsbeck.
- Kl. 57b. S. 17506. Verfahren zur Herstellung farbiger Chromatgelatinebilder nach dem Imbitionsverfahren. Max Skladanowsky, Berlin, Schwedterstr. 35a.
- Kl. 57b. B. 30336. Photographisches Verfahren zur Herstellung plastisch richtiger Bildwerke. Carlo Baese, Berlin, Halleschestr. 15.
- Kl. 57b. S. 16432. Gewebe und Verfahren zur Herstellung von Imitationen gewebter Bilder auf photographischem Wege. Jan Szczepanik, Wien.

Für die Redaktion verantwortlich: Dr. E. ENGLISCH in Stuttgart.

# Zeitschrift für willenschaftliche Photographie, Photophysik und Photochemie

I. Band. 1903. Heft 6.

### Über Intensitätsverhältnisse in photographischen Lichthöfen.

Von J. Drecker.

Schon vor beinahe 40 Jahren sollen nach einer Angabe Gioppis¹) Carey-Lea und Russel die Ursache der Lichthöfe erkannt und in "Photographic News" beschrieben haben. Diese Zeitschrift habe ich leider nicht nachsehen können. Es scheint mir aber, daß diese Arbeiten wenig bekannt geworden sind, denn im Jahre 1890 legte A. Cornu²) der Akademie der Wissenschaften seine Versuche über photographische Lichthöfe vor, und im gleichen Jahre veröffentllichte E. v. Gothard³, einen Außatz über Lichthöfe in Eders Jahrbuch. Beide erwähnen keine früheren Arbeiten.

Durch die Arbeiten der beiden letztgenannten Forscher ist die Ursache der photographischen Lichthöfe unzweideutig festgestellt, und außerdem geben beide ein wirksames Mittel zur Vermeidung dieser in der Photographie manchmal recht unangenehmen Erscheinung an.

Wenn ich nun trotzdem heute nochmals auf den Gegenstand zurückkomme, so geschieht es aus zwei Gründen. v. Gothard und Cornu geben beide als Ursache der Lichthöfe die Totalreflexion der von der grellbeleuchteten Stelle der Emulsionsschicht diffus ausgehenden Strahlen an der Rückseite der Glasunterlage an. Selbstredend wirken aber auch die gewöhnlich (nicht total) reflektierten Strahlen; es schien mir nun interessant, die Erscheinung nach dieser Richtung hin, also mehr nach der quantitativen Richtung, zu untersuchen, während man sich bisher mit dem qualitativen Nachweis begnügt hatte.

Sodann sind bis in die neueste Zeit hinein so viele irrige Angaben über photographische Lichthöfe unwidersprochen auch in

14

Zeitschr. f. wiss. Phot. 1.



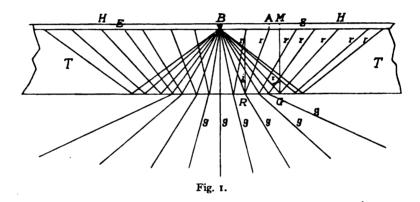
<sup>1)</sup> Gioppi, Wie vermeidet man Lichthöfe? Liesegangs Almanach 1902. S. 32.

<sup>2)</sup> A. Cornu, Compt. rend. 110. 551-557; auch in Journ. de phys. (2.) 9. 270-277. 1890.

<sup>3)</sup> E. v. Gothard, Eders Jahrbuch 4. 241-244. 1890.

unseren angesehenen photographischen Zeitschriften veröffentlicht worden, daß es angezeigt erscheint, einmal wieder auf die wahre Natur der Lichthöfe hinzuweisen und vor gänzlich unbrauchbaren Gegenmitteln zu warnen, welche aus Unkenntnis der Entstehungsart der Lichthöfe empfohlen werden.

Entwirft man das Bild eines leuchtenden Punktes auf der photographischen Platte, — die Art der Bilderzeugung durch Loch, einfache Linse, zusammengesetztes Objektiv, Hohlspiegel ist hierbei ohne Bedeutung — so wirkt die Bildstelle wie ein selbstleuchtender Körper und sendet einen Teil des empfangenen Lichtes diffus nach allen Seiten hin aus. Der größere Teil dieses Lichtes von der dem Inneren der Kamera zugekehrten Seite der Emulsionsschicht wird



von den mattschwarzen Wänden der Kamera absorbiert. Der andere Teil geht in den Träger der Emulsion, die Glasplatte (oder den Film). An der Rückseite der Platte, d. h. an der Grenze Glas-Luft, werden diese Strahlen zum Teil durchgelassen, zum Teil reflektiert. Der reflektierte Teil trifft die Emulsionsschicht und dieses Licht einzig und allein ist die Ursache der Lichthöfe.

In Fig. 1 bedeutet E die Emulsionsschicht, T den Träger derselben, die Glasplatte, B den Bildpunkt, ggg.. die an der Rückseite des Glases durchgegangenen und rrr. die dort reflektierten Strahlen. Das Verhältnis der Intensität der Strahlen g und v hängt vom Einfallswinkel i ab. Ist i=o, d. h. fällt der Strahl senkrecht auf die Grenzfläche, so ist der reflektierte Strahl sehr schwach, mit größer werdendem Einfallswinkel nimmt der Anteil des reflektierten Strahls immer mehr zu, und hat der Winkel eine bestimmte Größe erreicht, so geht nichts mehr durch die Glasplatte, der Strahl wird in seiner

ganzen Stärke reflektiert (Totalreflektion). Der Winkel der Totalreflektion  $\tau$  ist bestimmt durch die Gleichung:

$$\sin \tau = \frac{1}{n} \,,$$

worin n den Brechungsexponenten des Glases gegen Luft bedeutet. Wird der Einfallswinkel noch größer, so ändert sich an der Verteilung nichts mehr: das ganze ankommende Licht wird total reflektiert

Fig. 2 zeigt uns die photographische Wirkung. Um den kleinen Bildpunkt herum bemerkt man zunächst eine kreisförmige Ver-

breiterung, die uns hier vorläufig nicht interessiert, dann kommt in großer Entfernung der Lichthof, der nach innen hin ziemlich scharf begrenzt ist, nach außen hin aber allmählich verläuft. Die Entfernung des Innenrandes von der Mitte stimmt nun genau überein mit der Strecke BH der Fig. 1, wo H der Punkt der Emulsion ist, welcher von dem ersten total reflektierten Strahle

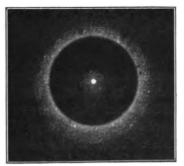


Fig. 2.

getroffen wird. Diese Entfernung BH = 2BM = 2MG tang  $\tau$ . Setzen wir  $BH = \varrho$ , die Dicke der Glasplatte MG = d, so folgt

$$\varrho = 2d \tan \tau$$
.

Es ist aber tang 
$$\tau = \frac{\sin \tau}{\sqrt{1 - \sin^2 \tau}} = \frac{\frac{1}{n}}{\sqrt{1 - \frac{1}{n^2}}}$$
, oder endlich:  

$$\varrho = 2d \frac{1}{\sqrt{n^2 - 1}}.$$

Der Brechungsexponent des Glases für die photographisch wirksamen Strahlen kann etwa = 1,54 gesetzt werden; mit diesem Werte erhält man:

$$\varrho = 1,7 \cdot d$$
.

Das Negativ der Fig. 2 wurde erhalten auf einer 6,88 mm dicken Glasplatte, die durch Aufkitten einer 1,57 mm dicken Trockenplatte auf eine 5,31 mm dicke Spiegelglasplatte mittelst Canadabalsam hergestellt war. Alle Punkte H also, welche von den total reflektierten Strahlen getroffen werden, liegen 1,7.6,88 d. i. 11,7 mm von der Mitte entfernt. Diese Entfernung ist aber genau der innere

14\*

Radius des Lichthofes. Der Lichthof entsteht dort, wo die von den hell beleuchteten Stellen der Schicht diffus ausgehenden und an der Rückseite des Glases total reflektierten Strahlen die Emulsionsschicht zum zweiten Male treffen. Im Gegensatz zu dem normalen Bild liegt also der Lichthof in der untersten Schicht der Emulsion, dies bestätigt sich bei der Entwickelung; es ist auf der noch nicht fixierten Platte deutlich zu erkennen. Die Richtigkeit dieser Erklärung ist durch zahlreiche interessante Versuche, namentlich Cornus, 1) mit verschieden dicken Gläsern, mit keilformigen Gläsern, mit doppelbrechendem Material u. s. w. bestätigt worden.

Auf eins sei hier nur besonders aufmerksam gemacht. Nach der obigen Erklärung muß es für die Entstehung des Lichthofes ganz gleichgiltig sein, ob der Bildpunkt durch einen senkrecht oder schräg auffallenden Lichtkegel auf der Platte gebildet wird. Er entsteht eben nicht durch die gradlinige Fortdauer der bilderzeugenden Strahlen in das Glas hinein, sondern, wie oben gezeigt, durch diffuses, vom Bildpunkt ausgehendes Licht. So ist der Lichthof um einen Punkt herum stets kreisförmig, mag der Bildpunkt in der Mitte oder am Rande der Platte gelegen sein.

Es soll nun in Folgendem untersucht werden, wie ist die Lichtverteilung innerhalb und außerhalb dieses Kreises, wie erklärt sich der scharfe Rand nach innen und der allmähliche Verlauf nach außen? Nach dem Neumannschen Reflektionsgesetz wird die Intensität des reflektierten Lichtes bestimmt durch die Formel:

$$I_R = \frac{1}{2} \left\{ \frac{\sin^2(i-i_1)}{\sin^2(i+i_1)} + \frac{\tan^2(i-i_1)}{\tan^2(i+i_1)} \right\},\,$$

hierin bedeutet i den Einfalls- und  $i_1$  den Brechungswinkel, so daß  $i_1$  aus i gefunden wird durch die Gleichung:

$$\frac{\sin i}{\sin i} = \frac{1}{n}$$

für die Grenzfläche Glas-Luft, wenn n den Brechungsexponenten des Glases bedeutet. Das Resultat der Rechnung habe ich in der Tabelle (S. 187) niedergelegt. In der ersten Vertikalzeile stehen die Einfallswinkel, anfangs von  $5^{\circ}$  zu  $5^{\circ}$ , in der Nähe der Totalreflexion mit kleinerem Intervall; in der zweiten die zugehörigen Brechungswinkel, in der dritten der Wert  $I_R$ , berechnet nach der Neumannschen Formel. Diese ganze Intensität kommt aber nicht zur Lichthofbildung in Betracht, sie bedarf nach zwei Richtungen noch einer Korrektion.

<sup>1)</sup> A. Cornu, l. c.

Tabelle.

i	i <sub>1</sub>	$J_R$	$J_A$	J <sub>A</sub> in °/0	а	$J_A'$ in $0/0$
00	O <sup>0</sup>	0,045	0,045	10,2	0	13,5
5	7,7	0,045	0,045	10,1	0,17	13,3
10	15,5	0,045	0,043	9,8	0,35	12,6
15	23,5	0,045	0,041	9,2	0,54	11,7
20	31,8	0,047	0,039	8,9	0,73	11,0
25	40,6	0,051	0,038	8,6	0,93	10,3
30	50,4	0,064	0,042	9,4	1,15	10,8
35	. 62,0	0,107	0,059	13,3	1,40	14,3
37	67,9	0,154	0,078	17,8	1,51	18,7
38	71,4	0,198	0,097	22,0	1,56	22,8
39	75,7	0,276	0,129	29,4	1,62	30,1
40	81,9	0,465	0,208	47,4	1,68	47,7
401/2	90	1,000	0,439	100,0	1,71	100,0
41		1,000	0,430	98,0	1,74	97,3
42	_	1,000	0,410	93,3	1,80	91,2
43	_	1,000	0,391	91,0	1,86	85,5
44	_	1,000	0,372	84,7	1,93	80,2
45	_	1,000	0,354	80,2	2,00	74,5
50	_	1,000	0,266	60,4	2,38	51,0
55	_	1,000	0,189	43,0	2,86	32,5
60	_	1,000	0,125	27,8	3,46	18,7
65	_	1,000	0,076	17,2	4,29	9,6
70		1,000	0,040	9,1	5,50	4,1
8o		1,000	0,005	1,2	11,34	0,3

Zunächst ist die in A (s. Fig. 1) wirksame Intensität dem Quadrate der Entfernung BR + RA umgekehrt und ferner dem Cosinus des Einfallswinkels in A proportional. Die Entfernung BR + RA =  $2BR = \frac{2d}{\cos i}$ . Es wird also bei gleicher Plattendicke die Intensität proportional dem Cubus des Cosinus des Einfallswinkels. Es ist also, um die in A wirksame Intensität zu erhalten, die Größe  $I_R$  noch mit  $\cos i^3$  zu multiplizieren. Das Ergebnis steht in Zeile 4 der Tabelle, die folgende Zeile 5 gibt dieselben Werte in Prozenten des Maximums, welches bei dem zuerst total reflektierten Strahl in H auftritt. In der 6. Zeile ist die zugehörige Entfernung a von der Mitte angegeben unter Annahme der Glasdicke d = 1.

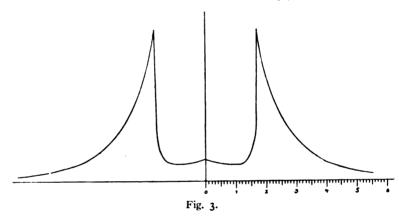
Diese Zahlen a sind also für eine bestimmte Platte mit der Plattendicke zu multiplizieren. Soweit wäre alles richtig, wenn das leuchtende Bild B wirklich ein Punkt wäre. In Wirklichkeit aber wird es immer eine kleine oder größere Fläche sein, deshalb ist die

Intensität auch noch mit dem Cosinus des Ausstrahlungswinkels zu multiplizieren, der in dem Falle ebenfalls i ist. Somit wird die wirkliche Intensität in einem Punkte A, der von der Mitte B die Entfernung a hat, proportional dem Ausdrucke

$$\frac{IR\cos^4i}{d^2}$$

für d = 1 ist dieser Wert  $J'_A$  in der letzten Kolonne angegeben. Für senkrechte Incidenz (i = o) erhält man die Intensität als den Grenzwert des Ausdrucks

$$\frac{1}{2} \left\{ \frac{\sin^2(i-i_1)}{\sin^2(i+i_1)} + \frac{\tan^2(i-i_1)}{\tan^2(i+i_1)} \right\}$$



für  $i = i_1 = o$ . Dieser Grenzwert wird:

$$\frac{1}{2}\left[\left(\frac{1-n}{1+n}\right)^2+\left(\frac{1-n}{1+n}\right)^2\right]=\left(\frac{1-n}{1+n}\right)^2.$$

Für n = 1,54 wird demnach die Intensität der senkrecht reflektierten Strahlen 0,045, d. i.  $4^{1}/_{2}^{0}/_{0}$  der Intensität des auffallenden Lichtes.

In Fig. 3 sind nun diese durch Rechnung gefundenen Intensitäten, wie sie in der letzten Kolonne verzeichnet stehen, graphisch dargestellt. Die Ordinaten geben die Intensitäten, die Abszissen die zugehörigen Abstände von dem leuchtenden Bildpunkt, die Dicke des Glases ist gleich I angenommen. Man erkennt sofort die Übereinstimmung mit der Intensitätsverteilung des photographischen Lichthofes. Der sehr steile Abfall der Kurve nach innen bedingt die scharfe innere Begrenzung des Lichthofes. Schon in einer Entfernung von etwa 0,5 der Glasdicke ist die Intensität auf etwa <sup>1</sup>/<sub>10</sub> derjenigen des Maximums gesunken, wahrend nach außen hin

zu der gleichen Intensitätsabnahme eine Entfernung von 4,3 der Glasdicke nötig ist.

Durch die bisherigen Betrachtungen ist die Intensitätsverteilung innerhalb des Lichthofes selbst klar gelegt. Wie verhält sich aber die Intensität des Lichthofes zur Intensität des erzeugenden Bildpunktes? Diese Frage läßt sich nicht so einfach und jedenfalls nicht allgemein beantworten. Das Intensitätsverhältnis wird wesentlich bedingt durch die Natur und Dicke der Emulsionsschicht, dann aber auch durch die Plattendicke und deren Brechungsexponenten. Je klarer die empfindliche. Schicht ist, desto weniger selbstleuchtend wird sie, es wird also bei dünnen klaren Schichten (das sind meist die weniger empfindlichen) der Lichthof schwächer ausfallen. Bei sehr dichter Schicht ist die diffuse Ausstrahlung groß, wird aber auf der Rückseite (Schicht-Glas), und nur diese kommt bei der Lichthotbildung in Betracht, durch die Absorption im Innern der Schicht auch mehr geschwächt sein. Allgemeingültige Beziehungen lassen sich also nicht aufstellen.

Die Dicke des Glases bestimmt einerseits den Radius des Lichthofes, andererseits aber wird die Intensität im quadratischen Verhaltnis mit der Glasdicke abnehmen. Der Lichthof auf der 6,88 mm dicken Platte (Fig. 2) entstand nach einer Belichtung von 18000 S.M.K., der kleine (Fig. 5) auf einer 1.26 mm dicken Platte nach einer Belichtung von 600 S.M.K. Das Verhältnis der Belichtung ist 30:1; ebenso verhalten sich die Quadrate der Glasdicken 6,882:1,262 = 47,3:1,59. Beide Platten zeigen annähernd gleiche Intensität des Lichthofes. Bei sehr dicken Platten würde für gewöhnliche Aufnahmen die Lichthofbildung nicht zu fürchten sein! Am intensivsten ist der Lichthof unter sonst gleichen Umständen auf Film; und es ist ein Irrtum, daß Films an und für sich lichthoffreie Bilder lieferten. Ein Film von 0,12 mm Dicke (Eastmans Rollfilm) lieferte einen Lichthof, dessen Durchmesser 0,12.1,71 = 0,2 mm ist, dessen Intensität unter sonst gleichen Umständen 100 mal so groß ist, als die Intensität des Lichthofes auf einer Glasplatte von 1,2 mm Dicke. Wegen des geringen Radius wird sich der Lichthof bei manchen Aufnahmen zwar weniger bemerkbar machen. Für Aufnahmen aber, an die man in Bezug auf Bildschärfe einigermaßen Ansprüche macht, wird ein solcher Lichthof sehr störend wirken. Bei den von mir zu diesen Versuchen benutzten Trockenplatten (Agfa-Platten und Gebhardt-Platten) genügt eine normale Belichtung des Bildpunktes nicht zur Hervorbringung eines Lichthofes. Eine brennende Kerze

wurde 15 mal kurz hintereinander auf derselben Platte photographiert. Die Exposition betrug bei der ersten Aufnahme  $^1/_{16}$  Sekunde, bei jeder folgenden  $^1/_{16}$  Sekunde mehr bis zur 15. Aufnahme, die I Sekunde dauerte. Die Platte wurde dann als Ganzes entwickelt und fixiert, so daß alle Aufnahmen genau gleiche Behandlung erfuhren. Schon die erste Aufnahme lieferte ein gutes Bild der Flamme. Bei der 10. Aufnahme, also nach  $^2/_3$  Sekunden, waren deutliche Zeichen der Überexposition wahrzunehmen. Erst bei der 11. Aufnahme zeigte sich im Negativ die erste Spur eines Lichthofes, und selbst der Lichthof der 15. Aufnahme war so schwach, daß er erst nach der Verstärkung mit Sublimat ein sichtbares Positiv lieferte. (Fig. 4.) Die Platte (Gebhardt) war 1,94 mm dick. Fast genau dasselbe

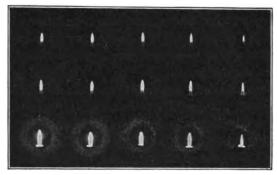


Fig. 4.

Resultat erhielt ich auf einer Agfa-Platte von 1,6 mm Dicke. Wir dürfen hieraus wohl schließen, daß bei unseren empfindlichen Trockenplatten eine mehrfache Überexposition des eigentlichen Bildes eintreten muß, ehe der Lichthof praktisch bemerkbar wird.

In der photographischen Praxis wird ein Lichthof stets dann auftreten, wenn einzelne Teile der Platte ziemlich stark überexponiert sind, was nicht zu vermeiden ist, wenn andere wenig helle Stellen richtig exponiert sein sollen, also stets bei Aufnahmen mit großen Helligkeitskontrasten. Mit selteneren Ausnahmen (Sternaufnahmen) werden die überexponierten Bilder nicht gerade Punkte sein, wie in der Fig. 2. Die Wirkung einer größeren Fläche (helles Fenster bei einer Innenaufnahme, Himmel in einer Landschaft u. s. w.) ergibt sich durch Übereinanderlagerung der um die einzelnen Elemente der Fläche gebildeten Lichthöfe. Fig. 8 stellt den Lichthof dar, den eine helle Linie erzeugt.

Man vermeidet die Lichthofbildung, wenn man die Reflexion

des diffusen Lichtes an der Rückseite der Glaswand verhindert oder dafür Sorge trägt, daß das von der hell beleuchteten Bildstelle der Schicht ausgehende diffuse Licht gar nicht in das Glas eindringen kann.

Das erstere geschieht dadurch, daß man das Glas auf der Rückseite mit einer Substanz von gleichem Brechungsexponenten bekleidet. Dadurch verhindert man die Reflexion an der Glasgrenze. Das genügt aber nicht allein, denn jetzt würde die Reflexion an der Außenseite der aufgetragenen Substanz auftreten; es ist also noch dafür zu sorgen, daß das Licht auf seinem Wege durch diese Substanz absorbiert wird, es genügt die Absorption der photographisch wirksamen Strahlen, also die Färbung der Schicht mit einem roten Farbstoff. Für rotempfindliche Platten nimmt man am einfachsten Ruß.

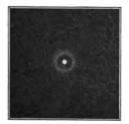






Fig. 6.

Geeignete Substanzen zur Hinterkleidung der Platten sind bereits von Cornu angegeben. In den letzten Jahren sind solche auch gebrauchsfertig in den Handel gebracht ("Antisol", "Solarin").

Die zweite Methode erfordert zwischen der empfindlichen Schicht und dem Glase eine Zwischenschicht, welche das Durchdringen des Lichtes bis zum Glase verhindert ("Sandelplatten", "Isolarplatten"). Die Namen "Antisol", "Solarin", "Isolarplatten" veranlassen mich, auf einen weitverbreiteten Irrtum hinzuweisen, der darin besteht, daß man Solarisation mit Lichthofbildung verwechselt. Zur Vermeidung der Solarisation, d. i. Umkehr des negativen Bildes in ein positives, bei sehr großer Überexposition gibt es kein Mittel.

Es erscheint selbstverständlich, daß bei der Hinterkleidung der Platten die Substanz dem Glase unmittelbar ohne zwischenbleibende Luftschicht aufliegen muß. Einen dunkelbraunen Tuchlappen hinter die Platte in die Kassette zu legen, wie es W. Flemming im "Brit. Journ. Phot. Alm. 1901" empfiehlt, kann die Lichthofbildung nicht

verhindern. Wenn aber in der neuesten Auflage des bekannten Ratgebers von L. David gesagt wird, daß das Hinterlegen der Platten mit in Glycerin getränktem roten Seidenpapier nicht empfehlenswert sei, da es "fast nichts helfe", so muß, falls die Beobachtung richtig ist und nicht etwa Luftblasen zwischen Platte und Papier zurückgeblieben sind, der Grund in der ungenügenden Absorption des aktinischen Lichtes im Seidenpapier gesucht werden. Die nicht völlige Übereinstimmung der Brechungsexponenten ist in der Praxis nicht von so wesentlicher Bedeutung, eine Abweichung von 0,1 darf, extreme Fälle natürlich ausgeschlossen, ruhig zugelassen werden.

Ist nämlich die an die Rückseite des Glases grenzende Substanz nicht Luft, sondern ein Körper, dessen Brechungsexponent  $n_1$  ist, während der Brechungsexponent des Glases n ist, so bestimmt sich der Grenzwinkel  $\tau_1$  aus der Gleichung:

$$\sin \tau_1 = \frac{n_1}{n}.$$

Der Radius des Lichthofes wird in diesem Falle:

$$\varrho_1 = 2 d \operatorname{tang} \tau_1 = \frac{2 n_1}{\sqrt{n^2 - n_1^2}} \cdot d.$$

Die Intensität dieses Lichthofes wird sich zu der des Lichthofes an der nicht hinterlegten Platte bei gleicher Plattendicke verhalten wie  $\cos \tau_1^4 : \cos \tau^4$ , d. i. wie:

$$(n^2 - n_1^2)^2 : (n^2 - 1)^2$$
.

Für Glas-Wasser wird hiernach der Radius  $\varrho=3.5\,d$ , d. i. fast genau doppelt so groß als bei Glas-Luft. Die Intensität aber wird 0,19, also kleiner als  $^1/_5$ . Fig. 6 zeigt einen solchen Lichthof. Die Platte hatte eine Dicke von 1,38 mm; auf die mit Wasser benetzte Glasseite war unter Vermeidung von Luftblasen ein Rubinglas gelegt, wodurch eine zweite Totalreflexion an der Grenze Wasser-Luft vermieden wurde. Der Radius stimmt mit dem berechneten  $3.5 \cdot 1.38 = 4.8$  mm überein. Die Exposition auf die brennende Kerze dauerte, unter gleichen Verhältnissen wie bei Fig. 4, eine Minute; trotzdem ist die Lichthofbildung sehr schwach. Für Glas-Glycerin würde der Radius des Lichthofes  $6.4\,d$ , die Intensität  $0.023 = ^1/_{43}$  der normalen.

Das umgekehrte Einlegen der Platte in die Kassette, wie es noch in jüngster Zeit mehrfach empfohlen wurde, wirkt nur schädlich; der Lichthof wird intensiver, weil jetzt die hellste Seite der Emulsionsschicht in die Glasplatte hineinstrahlt, und das Bild liegt mit dem Lichthof in der Glasseite der Schicht, beide werden also gleichmäßig entwickelt.

Es ist mehrfach die Behauptung aufgestellt worden, die lichthoffreie Platte sei weniger empfindlich als die gewöhnliche Platte. 1) Man ist dabei von der Ansicht ausgegangen, daß ein großer Teil der auffallenden Strahlen die Emulsionsschicht strahlenförmig durchdringt und nach der Reflexion an der Rückseite der Glasschicht zum zweiten Male die Schicht an derselben Stelle trifft. So viel Behauptungen, so viel Irrtümer!

Zunächst sei bemerkt, daß Herr Gaedicke im "Phot. Wochenbl.", Jahrg. 1900, über Versuche berichtet, die er znr Bestimmung der von Emulsionsschichten durchgelassenen Lichtmengen angestellt hat. Er kommt zu dem Resultat, daß durch die von ihm untersuchten





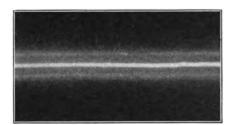


Fig. 8.

Films <sup>6</sup>/<sub>18</sub> der auffallenden Lichtmenge hindurchgehen. Für die hier in Betracht kommenden Verhältnisse schien mir folgender Versuch maßgebend. Zwei Trockenplatten wurden mit den Glasseiten durch Immersionsöl oder Canadabalsam aufeinander gekittet und nun in der Camera auf eine durch Glühlampen konstant beleuchtete schachbrettartige Zeichnung so eingestellt, daß auf der dem Objektiv zugekehrten empfindlichen Schicht ein scharfes Bild der Zeichnung entstand. Sämtliches durchgegangenes Licht trifft dann die Schicht auf der Rückseite der zweiten Platte, nachdem es einen Weg gleich der doppelten Glasdicke einer Platte im Glase zurückgelegt hat. Hier kommt also das durchgelassene Licht gerade, wie bei der Rück-

<sup>1)</sup> Photogr. Wochenblatt 1900. S. 219; auch übergegangen in Eders Jahrbuch 1901. S. 607. — Photogr. Mitteilungen 1901. H. 10, wo Herr Parzer Mühlbacher die "Rückstrahlung" von der Glasseite sogar als "wesentlichen" Faktor zur Verminderung der Expositionsdauer in Anspruch nimmt. — Atelier der Photogr. 1902, Aufsatz des Herrn Hauberisser.

strahlung, auf der dem Glase anliegenden Seite der Schicht der zweiten Platte zur Wirkung. Die Exposition der Doppelplatte geschah streisenweise, die Entwickelung der wieder getrennten Platten wurde gleichzeitig vorgenommen und bis zur gehörigen Durchentwickelung der Vorderplatte fortgesetzt.

Das Resultat war im Mittel aus vielen Versuchen folgendes: bei 320" Expositionszeit war die Schwärzung der Hinterplatte noch etwas geringer als die der Vorderplatte bei 10" Expositionsdauer.

Es kommt also auf der zweiten Schicht nur 1/82 des auffallenden Das Bild ist unscharf wegen der unrich-Lichtes zur Geltung. tigen Einstellung und außerdem verschleiert wegen des von der ersten Schicht diffus ausgehenden Lichtes. Dieselbe Unschärfe und derselbe Schleier würden dem durch "Rückstrahlung" entstandenen Bilde auf einer Platte anhasten. Die Größe der Unschärfe berechnet sich leicht aus dem Öffnungsverhältnis. Der Durchmesser des Zerstreuungskreises würde für die Mitte der Platte beim Öffnungsverhaltnis F:6 und einer Plattendicke von 1,5 mm 0,33 mm betragen. Nach dem Rande der Platte steigt diese Unschärfe ganz bedeutend, so daß hier von einer Verstärkung des primären Bildes gar nicht mehr gesprochen werden kann. Nun aber kommen von der bei gewöhnlicher Anordnung oben angegebenen Lichtmenge für die Mittelstrahlen nur  $4^{1/2} {}^{0}/_{0}$  zur Reflexion,  $95^{1/2} {}^{0}/_{0}$  gehen durch die Glasplatte hindurch, d. h. für die Plattenmitte (und nur hier konnte man von der "Rückstrahlung" eine günstige Wirkung erwarten, wenn man ein kleines Öffnungsverhältnis anwendet) ist die Wirkung der Lichtstrahlung 4 1/2 0/0 von 1/32 oder 1/700 der Wirkung des auffallenden Lichtes. Eine lichthoffreie Platte ist also gerade so empfindlich als die gewöhnliche Platte gleicher Emulsion.

Noch eine kurze Bemerkung über die verschwommene Verbreitung des Bildpunktes wie sie in geringem Maße in Fig. 2, viel stärker in Fig. 6 und 7 auftritt. Diese Ausbreitung des Bildes hat verschiedene Ursachen, ist aber ganz unabhängig von dem Träger der Schicht, Glasplatte oder Film, sie kommt auf hinterkleideten, lichthoffreien Platten gerade so vor, wie auf auf gewöhnlichen Platten, selbst Negativpapiere sind nicht ganz frei davon. Daß zunächst die Rückstrahlung nichts mit dieser Erscheinung zu tun hat, sieht man deutlich bei der Entwickelung. Es liegt nämlich diese Ausbreitung wesentlich in der oberen Schicht der Emulsion, während Lichthöfe dem Glase anliegen. Sie rührt zum größten Teil her von diffuser Ausstrahlung des hellen Bildpunktes in die benachbarten Teile der

Emulsion, zum Teil ist ihre Ursache am Objektiv zu suchen, im letzten Fall namentlich, wenn die Gläser nicht rein geputzt sind, treten manchmal strahlenförmige Erscheinungen auf, wie in Fig. 6. Diese Strahlen sind gleicher Art mit den strahlenförmigen Bildern, welche wir im Auge wahrnehmen, wenn wir in sonst dunkelm Raume ein helles Licht betrachten.

Aachen, 20. Juni 1903.

(Eingegangen am 30. Juni 1903.)

### Über die verschiedenen Entstehungsursachen und über die Zusammensetzung des sogenannten "dichroitischen Schleiers" in der Photographie.

Von A. und L. Lumière und A. Seyewetz.

(Vorgetragen von Herrn A. Seyewetz in der Abteilung für Photochemie des V. internationalen Kongresses für angewandte Chemie in Berlin am 3. Juni 1903.)

Die Verf. haben die Bedingungen, unter denen sich der "dichroitische Schleier" bildet, genau studiert und die Theorie seiner Bildung, wie seine Zusammensetzung untersucht. Der dichroitische Schleier ist nicht nur durch die Unterschiede der Farbe, je nachdem man das Negativ im auffallenden oder durchgehenden Licht betrachtet, charakterisiert, sondern auch durch die auffallende Dichtigkeit, welche unter Umständen glauben machen kann, das Negativ sei nicht vollständig fixiert.

#### L Bestimmung der Bildungsbedingungen des dichroitischen Schleiers.

Die Verf. haben systematisch die Bedingungen geändert, denen die empfindliche Schicht während der drei Operationen der Belichtung, der Entwicklung und der Fixierung unterworfen werden kann.

### A) Änderung der Belichtungsbedingungen.

Extra empfindliche Lumièreplatten, die verschiedene Zeiten belichtet worden waren, aber unter denselben Bedingungen entwickelt und fixiert wurden, zeigten den Verf., daß Unterbelichtung nicht die direkte Ursache der Schleierbildung ist. Immerhin, wenn der dichroitische Schleier unter einer der unten bestimmten Be-

dingungen entsteht, begünstigt die Unterbelichtung seine Bildung, da der Schleier um so leichter austritt, je weniger reduziertes Silber die Schicht enthält. Es ist nicht nötig, daß die Platte dem Licht ausgesetzt gewesen sei, aber sie muß eine gewisse Zeit der Einwirkung eines Entwicklers unterworfen gewesen sein.

### B) Änderung der Entwicklungsbedingungen.

a) Änderungen bei demselben Entwickler.

Die Verf. haben normalen Diamidoentwickler benützt und erkannt:

- 1. daß die Menge Natriumsulfit oder Diamidophenol keinen direkt bemerkbaren Einfluß auf die Bildung des dichroitischen Schleiers zu haben scheint, daß aber ein Überschuß von Natriumsulfit die Dichtigkeit des Schleiers vermehrt, wenn dieser sich durch eine der von den Verf. untersuchten Bedingungen bildet.
- 2. daß die Zufügung von Soda oder kaustischer Alkalien zum Entwickler wie ein Sulfitüberschuß wirkt;
- 3. daß Ammoniak ganz anders wirkt als die übrigen Alkalien und daß der dichroitische Schleier sofort entsteht, wenn man selbst kleine Mengen dem Entwickler zusetzt;
- 4. daß dem Entwickler zugesetzte Bromalkalien ohne Einfluß auf die Schleierbildung zu sein scheinen,
- 5. daß die Beifügung kleiner Mengen Natriumthiosulfat die Schleierbildung direkt hervorruft. (0,04—0,05% Hyposulfit im Entwickler genügen, um einen sehr deutlichen Schleier zu erzeugen.) Wenn der Entwickler mehr als 0,2—0,3% Hyposulfit enthält, wird der Schleier in dem Maße weniger dicht, als die Hyposulfitmenge wächst. Die Lösung von Bromsilber in Natriumthiosulfat (Silber- und Natriumhyposulfitdoppelsalz) scheint sich wie Natriumhyposulfit zu verhalten;
- 6. andere Lösungsmittel für Bromsilber, wie Cyankalium und die Rhodanalkalien verhalten sich wie Ammoniak, wenn man sie dem Entwickler zusetzt;
- 7. erhöhte Entwicklertemperatur begünstigt die Bildung des dichroitischen Schleiers;
- 8. je mehr Silber durch den Entwickler in einem dichten Negativ reduziert worden ist, desto weniger intensiv wird der Schleier;
- 9. die Emulsionschicht zeigt einen um so intensiveren Schleier, je dicker sie ist;

10. je länger endlich die Entwicklung dauert, desto stärker ist der dichroitische Schleier.

b) Änderungen, hervorgebracht mit verschiedenen Entwicklern.

Die Verf. haben alle die vorher beschriebenen Versuche mit Diamidophenol mit anderen Entwicklern wiederholt, nämlich mit Paramidophenol, Hydrochinon, Pyrogallol und Metolhydrochinon und sie sind zu denselben Ergebnissen gelangt.

#### C) Änderung der Fixierungsbedingungen.

Die Vers. haben untersucht, ob der dichroitische Schleier beim Fixieren entstehen könne, indem sie die Entstehungsbedingungen im Entwickler ausschalteten. Zu diesem Zweck haben sie einerseits dem Fixierbad die verschiedenen Stoffe zugefügt, die zufällig in ihm anwesend sein können und die durch das nach dem Entwickeln ungenügend gewaschene Negativ in dasselbe hineingebracht werden können. Andererseits haben sie den Einfluß der kürzeren oder längeren Dauer der der Fixierung vorangehenden Operationen (Belichtung und Entwicklung) untersucht. Endlich haben sie den Einfluß der Konzentration des Fixierbades, seiner alkalischen oder saueren Reaktion und der Temperatur festgestellt.

### a) Änderungen, hervorgebracht mit demselben Entwickler.

Es wurde festgestellt, daß die Beifügung von Natriumsulfit oder von Diamidophenol allein die Bildung des dichroitischen Schleiers nicht bedingt, wenn aber beide Stoffe gleichzeitig zugefügt werden, entsteht der Schleier. Die Verf. konnten auch beweisen, daß das ungenügende Auswaschen des die Platte tränkenden Entwicklers eine häufige Ursache des dichroitischen Schleiers ist. Dem unvollständigen und ungleichmäßigen Auswaschen der Platten zur Entfernung der letzten Entwicklerreste in der Schicht muß man die ungleiche Stärke der Schleiers zuschreiben, die bei gleicher Schichtdicke und in Teilen von vergleichbarer Dichtigkeit auftritt, Wenn alle anderen Bedingungen gleich sind, ist der dichroitische Schleier um so intensiver, je kürzer die Belichtung ist. Belichtete oder unbelichtete Platten, die direkt in das Fixierbad, dem Diamidophenol und Alkalisulfit zugesetzt ist, gelegt werden, haben keinen dichroitischen Schleier. Dieser entsteht aber, wenn man dieselben Platten vor dem Fixieren zuerst in einen Entwickler taucht. Seine Intensität wächst zuerst mit der Dauer der Einwirkung des Entwicklerbades; wenn man



aber die Behandlung mit dem Entwickler genügend lange fortsetzt, kann der Schleier vollständig unterdrückt werden. Das ist das Umgekehrte von dem, was die Verf. bei der Bildung des dichroitischen Schleiers im Entwickler beobachtet haben.

Der Schleier ist um so weniger intensiv, je größer die Konzentration und der Säuregehalt des Fixierbades und je niedriger seine Temperatur ist. Die Alkalität, der Säuregehalt, die Konzentration und die Temperatur des Fixierbades haben keinen Einfluß auf die Stärke des dichroitischen Schleiers, wenn dieser im Entwickler entstanden ist.

Wenn man das Diamidophenol im Fixierbad durch andere Entwickler, Hydrochinon, Pyrogallol, Paramidophenol, Metol. Hydrochinon, Eikonogen bei Gegenwart von Alkalisulfit ersetzt, so entsteht der dichroitische Schleier nur in Gegenwart eines Alkalis; nur die ohne Alkalizusatz wirkenden Entwickler liefern bei einfachem Zusatz von Sulfit den Schleier.

Alle mittels einer Serie anderer Entwickler erhaltenen Resultate waren dieselben, wie die mit Diamidophenol erhaltenen, mit Ausnahme der Schleierbildung im Fixierbad, wo die Zustigung eines Alkalis außer dem Sulfit nötig war.

### D) Einfluß der Art der Gelatine und der Zusammensetzung der Emulsion.

Die Verf. haben gefunden, daß die Natur der zur Emulsionsbereitung verwendeten Gelatine einen wichtigen Einfluß auf die Entstehung des dichroitischen Schleiers ausübt. Sie schreiben dieses Resultat der verschiedenen Durchdringbarkeit verschiedener Gelatinesorten zu und bei derselben Sorte der verschiedenen Behandlung, welcher die Gelatine bei der Emulsionsbereitung unterworfen wurde. Indem sie Platten, die sehr wenig Schleier gaben, mit verschiedenen Reagenzien, Säuren, Alkalien, Oxydations- und Reduktionsmitteln behandelten, konnten sie auf die bereits beschriebene Weise sehr dichte Schleier erhalten.

Emulsionen verschiedener Empfindlichkeit verhalten sich hinsichtlich der Schleierbildung verschieden, da aber diese Versuche mit Emulsionen aus verschiedenen Gelatinesorten angestellt wurden, sind die Ergebnisse nicht vergleichbar.

Die Platten mit den dicksten Schichten geben die stärksten Schleier.

### II. Diskussion der Ursachen der Bildung des dichroitischen Schleiers und Untersuchung der Phänomene, die sie begleiten.

Die vorhergehenden Resultate haben den Verf. gezeigt, daß zur Entstehung des dichroitischen Schleiers die Platte gleichzeitig der Wirkung eines Entwicklers und eines Lösungsmittels für Bromsilber ausgesetzt werden muß. Sie haben daher vermutet, daß der dichroitische Schleier das Resultat der Reduktion gelösten Bromsilbers im Innern der Gelatine sei. Sie vermuten, daß die Gelatine dabei mitwirkt und daß sich eine Art organischer Metallverbindung von sehr kräftiger Farbe bildet. Was dieser Vermutung einen gewissen Wert gibt, ist die Herstellung verschiedener Dichroismen des Schleiers, welche sie erhalten konnten, indem sie ein Reduktionsmittel auf ein lösliches Silbersalz in Gegenwart von Gelatine oder anderer Kolloide wirken ließen, wobei sie die Temperatur des Vorgangs wie die Konzentration der Lösung änderten.

Um zu erklären, daß Unterbelichtung die Entstehung des Schleiers begünstigt, nehmen die Vers. an, daß, wenn der Schleier im Entwickler entsteht, die Reduktion des Bromsilbers durch den Entwickler den Reaktionen vorangeht, die zur Entstehung des dichroitischen Schleiers führen. Sie bringen mehrere Beweise zu Gunsten dieser Annahme.

Wie der Entwickler das Bromsilber von der Oberfläche der Schicht aus reduziert, so muß die kleine sich lösende Bromsilbermenge, die der Entwickler enthält, die ganze reduzierte Silberschicht des Bildes durchdringen, um das nicht reduzierte Bromsilber zu erreichen. Die Lösung kommt also viel leichter in Berührung mit dem Bromsilber, wo die Silberschicht weniger dicht ist. Die Durchdringung ist also viel leichter an den wenig belichteten Stellen als an denen, die viel reduziertes Silber enthalten.

Da der dichroitische Schleier ebenso im Fixierbad entsteht, kann man dieselbe Hypothese annehmen, aber in diesem Fall geht die Reduktion des Bromsilbers durch den Entwickler der Entstehung des Schleiers weit voran, da dieser nur auf dem bereits entwickelten Bilde entsteht.

Die Verf. erklären auf dieselbe Weise, warum der Schleier sich nicht bildet, wenn man eine zu große Menge Natriumhyposulfit dem Entwickler zusetzt, während er im Fixierbad entsteht, wo doch im Verhältnis zum Entwickler ein beträchtlicher Überschuß von Natriumhyposulfit vorhanden ist.

Digitized by Google

Die Vers. zeigen weiter, warum der dichroitische Schleier bisweilen an der Oberfläche, bisweilen im Innern der Schicht oder in der Tiese entsteht. Sie bezeichnen den ersten mit dem Namen "Oberflächenschleier", der im Entwicklet entsteht und als "Tiesenschleier" den letzteren, der sich im Fixierbad bildet. Sie machen ausmerksam auf den Unterschied im Aussehen beider Schleierarten. Sie erklären endlich, warum die Verlängerung der Entwicklungsdauer die Entstehung des Oberflächenschleiers begünstigt.

# III. Bestimmung der Konstitution des dichroitischen Schleiers.

Die Verf. haben durch Analyse gezeigt, daß der dichroitische Schleier fast ganz aus sehr fein verteiltem, im Innern der Gelatineschicht gefälltem Silber besteht, und glauben, daß man seine Zusammensetzung als ähnlich der unter dem Namen Kollargol bekannten organischen Silberverbindung ansehen kann, die von Hanriot<sup>1</sup>) untersucht worden ist. Seine Zusammensetzung wird durch seine Eigenschaften bestätigt, die denen des metallischen Silbers sehr ähnlich sind.

Die Verf. schließen also:

- 1. Der dichroitische Schleier kann beim Entwickeln stets entstehen, wenn der Entwickler ein Lösungsmittel für Bromsilber enthält.
- 2. Der dichroitische Schleier entsteht im Fixierbad, wenn dieses direkt oder infolge unvollständigen Waschens der Negative vor dem Fixieren eine kleine Menge Entwickler und Alkalisulfit enthält bei den ohne Alkalien wirkenden Entwicklern und außerdem ein Alkalikarbonat bei den alkalischen Entwicklern.
- 3. Unter sonst gleichen Umständen begünstigen die folgenden Bedingungen die Entstehung des Schleiers: Unterbelichtung, Stoffe, die das Reduktionsvermögen des Entwicklers erhöhen (Natriumsulfit, Alkalien), verlängerte Entwicklung, wenn der Schleier sich bei derselben bildet, Erhöhung der Entwicklertemperatur und der des Fixierbades.
- 4. Nicht nur die Art der Gelatine ist von großem Einfluß auf die Dichtigkeit des Schleiers, sondern auch die Empfindlichkeit der verwendeten Emulsion ist ein wichtiger Faktor.

Als praktische Schlußfolgerung geben die Verf. die Bedingungen an, unter denen die Bildung des dichroitischen Schleiers vermieden

<sup>1)</sup> Hanriot, C. R. 1903, 680.

werden kann. Es wird genügen, die nötigen Vorsichtsmaßregeln zu treffen, um die Gegenwart jeder Spur eines Lösungsmittels für Bromsilber im Entwickler zu vermeiden und die Überführung der kleinsten Menge Entwickler in das Fixierbad zu verhindern.

Man wird daher nicht nur nie Ammoniak, Natriumthiosulfat u. s. w. dem Entwickler zufügen, sondern jede unfreiwillige Einführung dieser Stoffe in denselben vermeiden. Ebenso sind schlecht gereinigte Schalen oder unreine Hände, die z. B. mit Hyposulfit in Berührung waren, zu vermeiden.

Auf der andern Seite müssen die Negative nach dem Entwickeln so gewaschen werden, daß jede Spur Entwickler entfernt wird, hauptsächlich wenn dieser ohne Alkalien wirkt. Das ungenügende Waschen der Negative ist nach den Verf. einer der häufigsten Ursachen für die Entstehung des dichroitischen Schleiers.

(Eingegangen am 3. Juni 1903.)

# Die Tätigkeit der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt im Jahre 1902.¹)

# Optische Arbeiten.

Die optischen Arbeiten betreffen die Festlegung und Verwirklichung der strahlungstheoretischen Temperaturskale mit Hilfe der Gesetze der schwarzen Strahlung und das theoretisch wie praktisch immer wichtiger werdende Leuchten von Gasen und Dämpfen.

Verwirklichung der strahlungstheoretischen Temperaturskale bis 2300° abs.2)

a) Methode. Die Gesetze der schwarzen Strahlung, soweit sie sich auf die Gesamtstrahlung und die maximale Energie beziehen, lauten bekanntlich:

$$\int_{0}^{\infty} E d\lambda = \sigma T^{4}$$

$$\lambda_{m} T = A$$
II
$$E_{m} T^{-5} = B,$$
III

worin  $\sigma$ , A und B bekannte Konstanten sind. Die Temperatur des schwarzen Körpers wurde mittels des an das Gasthermometer ange-

<sup>1)</sup> Auszug aus dem dem Kuratorium der Reichsanstalt im März 1903 erstatteten Tätigkeitsbericht. Mit Genehmigung des Herrn Präsidenten der Reichsanstalt aus der Zeitschr. f. Instumentenk, entnommen. — Im folgenden sind die Namen der Beamten, welche die Arbeiten ausgeführt haben, in Anmerkungen zu den einzelnen Nummern des Textes aufgeführt.

<sup>2)</sup> Lummer, Pringsheim.

schlossenen Le Chatelierschen Thermoelementes (vgl. den Tätigkeitsbericht für 1900, Zeitschr. f. Instrumentenk. 21. S. 107. 1901) gemessen, diese Gesetze sind also experimentell nur soweit streng nachgewiesen, als der Anschluß an das Gasthermometer reicht, also bis etwa 1150° C. = 1420° abs. Darüber hinaus beruht ihre Prüfung auf der Extrapolation der Beziehung zwischen der thermoelektrischen Kraft und der Temperatur.

Um die Grenze der Gültigkeit zu erweitern, wurde folgender Weg Es wurde zunächst die Hypothese gemacht, daß jedes der gefundenen Strahlungsgesetze ein allgemeingültiges Naturgesetz sei und bis zu den höchsten Temperaturen Gültigkeit besitze. Dann folgt, daß man mit Hilfe jedes einzelnen dieser Gesetze auch umgekehrt die

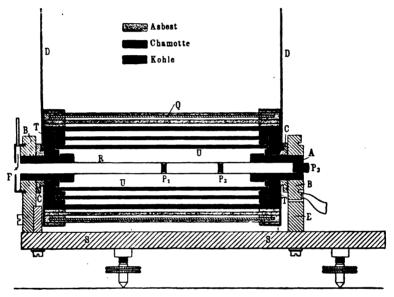


Fig. 1.

unbekannte Temperatur des schwarzen Körpers bezw. der von ihm ausgesandten "schwarzen" Strahlung messen kann, und man erhält so viele Methoden der Temperaturbestimmung, als man voneinander unabhängige Strahlungsgesetze kennt. Ergeben diese verschiedenen Gesetze eine und dieselbe Temperatur des schwarzen Körpers, wie hoch man diesen auch erhitzt, so darf man mit größter Wahrscheinlichkeit schließen, daß die den Messungen zugrunde gelegten Gesetze bis zu der höchsten erreichten Temperatur als richtig angenommen werden dürfen.

Außer den Strahlungsgesetzen I, II und III wurde auch die Beziehung zwischen der spektralphotometrisch gemessenen Helligkeit der schwarzen Strahlung und der Temperatur zur Bestimmung herangezogen.

b) Der elektrisch geglühte Kohlekörper. Es kam also vorerst darauf an, die schwarze Strahlung bei möglichst hoher Temperatur zu verwirklichen. Der zu diesem Zwecke konstruierte schwarze Kohlekörper nahm

im Verlaufe der Untersuchungen schließlich die aus Fig. 1 ersichtliche Form an. Die Enden des 1,2 mm dicken Kohlerohrs R sind schwach konisch ausgebildet und galvanoplastisch verkupfert. Über diese konischen Enden sind dickere Kohlezylinder A übergestülpt, welche innen und außen verkupfert sind und in den starken metallischen Klemmbacken B ruhen, bei denen der Heizstrom eintritt. Die Hinterwand des strahlenden Hohlraumes wird durch den gut passenden Kohlepfropf  $P_1$  gebildet. Die beiden anderen Pfropfen  $P_2$  und  $P_3$  sollen einerseits die Durchsicht, andererseits den Zutritt der äußeren Luft verhindern. Durch die vor der Strahlungsöffnung angebrachte Kappe F streicht in Richtung des Pfeils langsam ein Stickstoffstrom. Um die Kohle außen vor der Verbrennung zu schützen, ist das Heizrohr mit einem System von Hüllen umgeben, deren Montierung aus der Figur ersichtlich ist. Das innerste Schutzrohr U aus Kohle soll den Sauerstoff der etwa eindringenden Luft verzehren, das Nickelrohr Q soll die Ausstrahlung möglichst verringern.

Bei den hohen Temperaturen gerieten selbst die dicken metallenen Klemmbacken in Rotglut. Um dies zu verhindern, wurden große Kupferscheiben D angebracht, die fest auf den Kupferringen C aufsitzen und die Wärme nach außen ableiten.

- c) Versuchsanordnung. Um die Temperatur des Kohlekörpers nach den verschiedenen Methoden schnell hintereinander bestimmen zu können, ist folgende Versuchsanordnung getroffen worden. Der Kohlekörper ist auf einem Wagen montiert, der auf eisernen Schienen rollt. Längs der Fahrbahn sind die verschiedenen Meßapparate: Flächenbolometer, Spektralbolometer und Spektralphotometer so aufgestellt und justiert, daß durch bloße Verschiebung des Wagens der schwarze Körper vor jedem Apparat in die richtige Position gebracht werden kann.
- d) Eichung der Meßapparate. Die verschiedenen Meßapparate wurden mit Hilfe eines absolut schwarzen Körpers von bekannter Temperatur geeicht. Als solcher wurde der elektrisch geglühte Porzellankörper benutzt und seine Temperatur durch ein Le Chateliersches Thermoelement gemessen. Auf diese Weise erhielt man den Wert der Konstanten für die benutzten Meßapparate, welche unter ganz den gleichen Verhältnissen zur Temperaturbestimmung des Kohlekörpers dienten.
- e) Resultate. Es wurde der Kohlekörper bei verschieden hohem Glühzustande der Messung unterworfen, wobei sich stets zeigte, daß alle genannten Methoden der Temperaturbestimmung miteinander innerhalb der Versuchsfehler gleiche Resultate ergeben.

In der folgenden Tabelle (auf S. 204) sind die Resultate bei der höchsten gemessenen Temperatur mitgeteilt.

Die Werte der maximalen Energie sind direkt aus den auf das Normalspektrum reduzierten Energiekurven abgelesen worden; die dabei möglichen Fehler gehen nur mit der fünften Wurzel in das Resultat ein. Die Bestimmung der Lage  $(\lambda_m)$  des Energiemaximums ist relativ ungenau. Da hierbei der Fehler von  $\lambda_m$  mit seiner ganzen Größe in die Temperaturbestimmung  $\lambda_m T = 2940$  eingeht, so ist der aus  $\lambda_m$  gefundene Wert der Temperatur in der Tabelle fortgelassen.

In dieser sind die Resultate in zeitlicher Aufeinanderfolge mitgeteilt.

Unter "Helligkeit" sind die spektralphotometrisch gewonnenen Temperaturen enthalten, wobei der unter "Abs. Temp." angegebene Wert der Mittelwert aus den für die verschiedenen Wellenlängen gesundenen Zahlen ist.

Die mit dem Flächenbolometer gewonnenen Temperaturen stehen unter "Gesamtstrahlung" und sind das Mittel aus den bei 90 cm und 60 cm Abstand gefundenen Werten.

Reihenfolge	Methode	Abs.	Abstand vom Bolometer		Wellenlänge				
Reih		Temp.	90 cm	60 cm	0,62 μ	0,59 μ	0,55 μ	0,51 μ	0,49 μ
I 2	Helligkeit	2310 2325	_   2317	-	2294	2315	2309	2312	2320
3	Helligkeit Gesamtstrahlung .	2320		2335	2307	2307	2315	2331	2339
5	Energiemaximum.	2330	2330	2330		_	_		_
6	Helligkeit	2330 2345	2348	2339	2325	2327	2325	2339	2333
8	Energiemaximum.	2320		-	_		-	_	-

Die aus den Energiekurven erhaltenen Temperaturen sind unter "Energiemaximum" aufgeführt.

Die Übereinstimmung der nach den verschiedenen Methoden gefundenen Temperaturen ist eine so gute, daß damit die Gültigkeit der zugrunde gelegten Strahlungsgesetze bis zu 2300° abs. als erwiesen gelten darf. Durch die Strahlungsmethoden ist die Grenze der exakten Temperaturmessung um fast 1000° erweitert worden.

f) Strahlungstheoretische Temperaturskale. Geht man aber weiter und definiert die absolute Temperatur als Funktion der Strahlungsenergie des schwarzen Körpers, so gewinnt man eine neue Temperaturskale. Da die neue Skale auf der Strahlung des schwarzen Körpers beruht, so ist sie von den individuellen Eigenschaften irgend welcher Substanzen unabhängig, also eine ebenso "absolute" Skale wie die Thomsonsche. Vor dieser hat die strahlungstheoretische Temperaturskale aber den großen Vorzug, daß sie nicht eine bloß theoretische Bedeutung hat, sondern daß man gemäß der Definition die Messung auch praktisch ausführen kann.

# 2. Interferenzspektroskop.<sup>1</sup>)

Es zeigte sich, daß für die Leistungsfähigkeit des Interferenzspektroskops zwei Beziehungen maßgebend sind. Bezeichnet p die Anzahl der vielfachen, zur Interferenz mitwirkenden Strahlenbüschel, q den Gangunterschied zweier benachbarter Strahlen, so ist die "Dispersion"

$$\frac{\delta \lambda}{\lambda} = \frac{1}{p \cdot q} \tag{1}$$

Ferner ist die "Sichtbarkeit", d. h. die maximale Anzahl von zugleich im Interferenzbild wahrnehmbaren, homogenen Spektrallinien

$$s = p - 1 \tag{2}$$

<sup>1)</sup> Lummer, Gehrcke.

Hieraus ergeben sich die Prinzipien, nach denen möglichst vollkommene Interferenzspektroskope zu konstruieren sind.

Die auf Grund dieser Erwägungen hergestellten planparallelen Platten großer Länge zeigten gegen die früheren Apparate eine erhöhte Leistungsfähigkeit. Man beobachtete, daß die grüne Hg-Linie 546  $\mu\mu$  sogar aus 21 Linien besteht, während mittels der anderen Auflösungsapparate, wie Stufengitter u. s. w., die gleiche Linie nur als sechsfach erkannt wurde.

Auch andere Spektrallinien, besonders diejenigen des Kadmiums, wurden untersucht. Es zeigte sich auch hier, daß jede Linie von Trabanten begleitet ist. Man darf mit Sicherheit behaupten, daß die komplizierte Struktur der Spektrallinien nicht an einzelne Elemente wie Quecksilber u. s. w. gebunden ist, sondern eine allgemeine Eigenschaft der leuchtenden Substanzen ist.

# 3. Interferenzfähigkeit des Lichts bei mehr als 2 Millionen Wellenlängen Gangunterschied. 1)

Im Zusammenhang mit diesen Beobachtungen wurde eine Methode gefunden, mittels welcher man die Frage untersuchen kann, wie lange die von einem lichtgebenden Teilchen vollführten Schwingungen gleichmäßig und ungestört verlaufen, so daß die von ihm ausgesandten Wellenzüge kohärent und interferenzfähig bleiben.

Bisher hatte die eingehendere Behandlung dieser Frage eine Grenze an der Inhomogenität der Spektrallinien gefunden. Denn da einmal keine der bisher untersuchten Spektrallinien von einfacher Struktur ist, vielmehr überall Trabanten beobachtet werden, die der Linie sehr nahe benachbart sind, so überlagern sich bei hohem Gangunterschied die von den verschiedenen Trabanten erzeugten Interferenzringe und müssen ein Verschwinden des Phänomens hervorrufen. Ferner aber muß nach dem Dopplerschen Prinzip jeder einzelne Trabant einen wenn auch sehr kleinen, immerhin endlichen Spektralbereich einnehmen, und dies ist eine zweite Ursache, an welcher die Beobachtung von Interferenzen beliebig hohen Gangunterschieds bisher scheiterte.

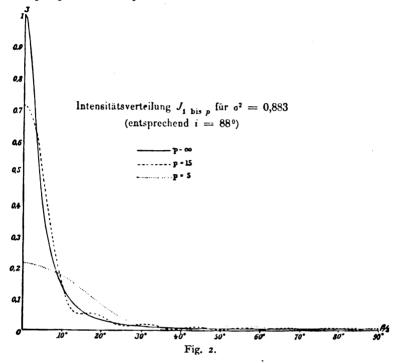
Bei der neuen Methode schließt man, ohne die Dicke der planparallelen Platte entsprechend weiter zu steigern, aus der Mitwirkung der im Innern vielfach reflektierten Strahlen auf die Interferenzfähigkeit. Die vielfachen Strahlen bewirken bekanntlich nur, daß die Interferenzringe eine bedeutende Schärfe und Intensität erlangen. In Fig. 2 ist, um dies zu zeigen, die Intensitätsverteilung zwischen einem Interferenz-Maximum und -Minimum für den Einfallswinkel 88° dargestellt, wie sie von 5, 15 und allen unendlich vielen reflektierten Strahlen erzeugt wird.

Der erste Weg zur Feststellung der Anzahl p der mitwirkenden Strahlen besteht in der Anwendung des früher genannten Gesetzes der "Sichtbarkeit" s=p-1. Dieser Weg ist eine Minimalmethode und erlaubt nur, auf die Mindestanzahl der mitwirkenden Strahlen p zu schließen, gibt diese aber mit großer Sicherheit.

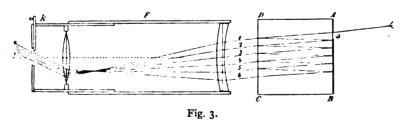
<sup>1)</sup> Lummer, Gehrcke.

Ein zweiter, direkterer Weg beruht auf der nach und nach erfolgenden Abblendung der vielfachen Strahlen.

Es wurde folgende Versuchsanordnung gewählt (Fig. 3). Eine 6 cm dicke, planparallele Glasplatte ist auf der einen Seite AB undurchsichtig



versilbert und trägt einen schmalen Spalt s in der Silberschicht, durch welchen grünes Quecksilberlicht eintritt. Die andere Seite CD der Platte hat eine durchsichtige Silberschicht. Hierdurch wird bewirkt, daß



der eintretende Strahl in die vielfachen Bündel 1, 2, 3 u. s. w. geteilt wird, welche dann von dem Fernrohr F in der Brennebene vereinigt werden.

Halt man vor das Okular des Fernrohrs eine Lupe, so erblickt man die einzelnen Spiegelbilder des in die Silberschicht AB eingeritzten Spalts getrennt nebeneinander liegend; ein in das Okular dicht hinter den Okularkreis eingesetzter Schieber k erlaubt, beliebig viele derselben abzublenden. So wurde gefunden, daß noch die Abblendung des 9. Spiegelbilds und aller folgenden, den Strahlen 10, 11 u. s. w. zugehörigen Spiegelbilder das Interferenzphänomen deutlich unschärfer macht. Hieraus ist also zu folgern, daß das Licht bis zu dem Gangunterschied von  $2 \cdot 6 \cdot 1.5 \cdot 8 = 144$  cm Luft oder 2600000 Wellenlängen seine Interferenzfähigkeit beibeihält.

### 1. Photometrische Prüfungen 1).

Die im Berichtsjahre ausgeführten photometrischen Prüfungen sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt:

- 135 beglaubigte Hefnerlampen, davon
  - 57 mit Visier,
  - 47 mit optischem Flammenmesser,
  - 15 mit Visier und optischem Flammenmesser,
  - 10 mit optischem Flammenmesser und Ersatzdochtrohr,
- 6 mit Visier, optischem Flammenmesser und Ersatzdochtrohr; 228 elektrische Glühlampen mit Kohlenfäden, davon
  - 62 in Dauerprüfung mit im ganzen 19270 Brennstunden;
- 74 Nernstlampen, davon
  - 64 in Dauerprüfung mit im ganzen 10952 Brennstunden;
  - 4 Bogenlampen;
  - 2 Bogenlampenkohlen;
- 118 Gasglühlichtapparate, davon
  - 87 in Dauerprüfung mit im ganzen 50500 Brennstunden;
  - 4 Intensivlampen für Gasglühlicht;
  - I Gasglühlichtbrenner besonderer Konstruktion;
  - 7 Zylinder für Gasglühlicht;
  - 3 Regulierdüsen für Gasglühlicht;
  - 3 Petroleumglühlichtlampen;
- II Petroleumproben:
  - 4 Zusatzstoffe für Petroleum;
- 10 Spiritusglühlichtlampen;
  - ı Öllampe;
- 13 Kerzen;
  - 2 Karburationsapparate;
  - 3 Gasdruckregulatoren;
  - 7 Glasversilberungen auf Lichtabsorption.

Unter den geprüften elektrischen Glühlampen mit Kohlenfäden war am günstigsten eine Sorte zu 120 Volt und etwa 0,4 Amp. Bei ihr stieg der Verbrauch, berechnet auf 1 HK mittlere räumliche Lichtstärke, von 3,1 Watt am Anfang der Brennzeit nur bis zu 3,9 Watt nach 500 Stunden.

<sup>1)</sup> Brodhun, Liebenthal.

Die von der Allgemeinen Elektrizitäts-Gesellschaft eingesandten Nernstlampen brannten sämtlich mit 220 Volt. Die Lampen zu I Amp. und  $^{1}/_{2}$  Amp. verbrauchten im Durchschnitt zu Anfang der Prüfung 2,2 Watt, nach 350 Brennstunden 2,6 Watt auf I HK mittlere räumliche Lichtstärke. Bei den Lampen zu 0,25 Amp. waren die entsprechenden Zahlen 2,6 Watt und 3,1 Watt. Ungünstigere Ergebnisse hatte die Prüfung der von anderer Seite eingesandten Nernstlampen.

Diese für die Nernstlampen angeführten Zahlen beziehen sich auf nackte Lampen. Für Lampen mit den dazu gelieferten Milch- oder Opalglasglocken würden die Werte um etwa 100/0 ungünstiger sein.

Unter den geprüften Bogenlampen waren einige mit farbigem Lichtbogen. Diese ergaben zwar eine sehr günstige Ökonomie, brannten aber unruhig. Die geprüften Lampen mit eingeschlossenem Lichtbogen erwiesen sich als unökonomischer und brannten unruhiger als die üblichen Bogenlampen mit offenem Lichtbogen.

Unter den Gasglühkörperprüfungen war in diesem Jahre eine Anzahl mit besonders hoher Brenndauer (2000 — 3000 Brennstunden). Die Prüfungen zeigten, daß die Glühkörperfabrikation weitere Fortschritte gemacht hat. Von verschiedenen Seiten wurden Glühkörper eingesandt, deren Lichtstärke sich während der ganzen Brenndauer sehr wenig änderte. Bei einer Sorte nahm die Lichtstärke bis zu 2000 Brennstunden um  $7^{\circ 0}/_{0}$  zu und hielt sich sodann bis zu 2000 Brennstunden konstant. Dabei betrug der stündliche Gasverbrauch berechnet auf I HK mittlere horizontale Lichtstärke 1,3—1,4 Liter.

# 2. Prüfung von Saccharimetern. 1)

Bei den früheren Bestimmungen des Temperaturkoeffizienten der spezifischen Drehung des Zuckers für Natriumlicht und die hellsten Linien der Quecksilberlampe wurden zwei 50 und 58 cm lange Wasserbadröhren benutzt. Bei beiden besteht die eigentliche Beobachtungsröhre aus Glas, der Mantel für die Wasserumspülung aus Messing. Hauptsächlich um gewisse Nachteile zu beseitigen, welche sich aus der Verwendung dieser verschiedenartigen Materialien ergaben, wurden zwei Wasserbadröhren aus einheitlichem Material beschaftt, und zwar ein 51 cm langes Glasrohr und ein 56 cm langes, innen vergoldetes und außen vernickeltes Kupferrohr. Die Versuche mit diesen neuen Rohren sind im Gange.

# 3. Prüfung von Quarzplatten.2)

Die für die Untersuchung von Quarzplatten auf ihre Güte, d. h. auf optische Reinheit, Planparallelismus und Achsenfehler getroffenen Einrichtungen sind veröffentlicht worden.

Während des Jahres 1902 wurden 37 Saccharimeter-Quarzplatten zur Prüfung eingesandt, von denen 2 wegen nicht genügender optischer Reinheit für saccharimetrische Zwecke nicht geeignet waren. Auch eine

<sup>1)</sup> Schönrock.

<sup>2)</sup> Brodhun, Schönrock.

verhältnismäßig sehr große, zur Prüfung eingelieferte Quarzplatte von 13 mm Dicke und 42 mm Durchmesser erwies sich als optisch unrein.

# 4. Dioptrische Prüfungen 1).

Es wurde ein zur Prüfung eingesandtes Theodolit-Fernrohr auf seine Leistungsfähigkeit untersucht.

# 5. Metalloptische Untersuchungen<sup>2</sup>).

Über die in die Berichtszeit fallenden Untersuchungen über das Reflexionsvermögen von Metallen, sowie über das Absorptionsvermögen ultravioletter, sichtbarer und ultraroter Strahlen in dünnen Metallschichten liegen Veröffentlichungen vor.

# Veröffentlichungen der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt.

#### Abteilung I.

#### Amtliche Veröffentlichungen.

Holborn und Kurlbaum, Über ein optisches Pyrometer. Ann. d. Physik 10. S. 225. 1903.

Lummer und Pringsheim, Zur Temperaturbestimmung von Flammen. Physik. Zeitschr. 3. S. 233. 1902.

Lummer und Pringsheim, Die strahlungstheoretische Temperaturskale und ihre Verwirklichung bis 2300° abs. Verhandl. d. Deutsch. physikal. Gesellsch. 5. S. 3. 1903.

Lummer und Gehrcke, Über die Interferenz des Lichtes bei mehr als 2 Millionen Wellenlängen Gangunterschied. Ebenda 4. S. 337. 1902.

#### Private Veröffentlichungen.

Lummer, Die Ziele der Leuchttechnik. Elektrotechn. Zeitschr. 23. S. 787. 1902.

Henning, Über radioaktive Substanzen. Ann. d. Physik 7. S. 562. 1902. Henning, Vergleichende Messungen des elektrischen Potentiales mittels der Flamme und eines aus radioaktiver Substanz bestehenden Kollektors. Ebenda 7. S. 893. 1902.

Gehrcke, Über den Geschwindigkeitsverlust, welchen die Kathodenstrahlen bei der Reflexion erleiden. Ebenda 8. S. 81. 1902. — Bemerkungen dazu, ebenda 8. S. 480. 1902.

# Abteilung II.

#### Amtliche Veröffentlichungen.

Hagen und Rubens, Das Reflexionsvermögen einiger Metalle für ultraviolette und ultrarote Strahlen. Ann. d. Physik 8. S. 1. 1902.

<sup>1)</sup> Brodhun.

<sup>2)</sup> Hagen, Rubens.

Hagen und Rubens, Die Absorption ultravioletter, sichtbarer und ultraroter Strahlen in dünnen Metallschichten. Verhandl. d. Deutsch. physikal. Gesellsch. 4. S. 55. 1902; Ann. d. Physik 8. S. 432. 1902.

Brodhun und Schönrock, Apparate zur Untersuchung von senkrecht zur Achse geschliffenen Quarzplatten auf ihre Güte. Zeitschr. f. Instrumentenk. 22. S. 353. 1902.

### Private Veröffentlichungen.

Gumlich, Präzisionsmessungen mit Hilfe der Wellenlänge des Lichts. Das Weltall. 16 S. 1902.

Kurlbaum, Über eine einfache Methode, die Temperatur leuchtender Flammen zu bestimmen. Physik. Zeitschr. 3. S. 187. 1902.

Kurlbaum, Über das Reflexionsvermögen von Flammen. Ebenda 3. S. 332. 1902.

#### Referate.

#### Emission und Absorption des Lichts. Spektroskopie.

J. Hartmann und G. Eberhard. Über das Auftreten von Funkenlinien in Bogenspektren. (Sitzungsber. d. Akad. d. Wiss. 1903. IV. p. 40-42.)

Die Versuche beziehen sich hauptsächlich auf die für die Astrophysik wichtigen Spektren von Magnesium und Silicium. Brennt man den Bogen unter Wasser, so treten von diesen Metallen Linien auf, welche man als geradezu charakteristisch für das Funkenspektrum angesehen hat; beim Silicium erscheinen  $\lambda$  4128 und 4131 mit derselben Intensität wie 3905, beim Magnesium handelt es sich um 4481. Diese Erscheinung wird an anderen Metallen ebenfalls gefunden, so bei Zink mit den Linien 4911 und 4924, bei Cadmium mit 5339, 5379 und 4416, bei Aluminium treten die Linien 4513 und 4530 weniger kräftig auf. Diese "Funkenlinien" im Bogen unter Wasser sind auch meist scharf. Eine starke Abkühlung der Elektroden ergab in Luft keine wesentliche Änderung der Funkenspektren, aber bei einer Erhitzung einer Zinkelektrode nahm die Intensität der Linien 4680, 4722 und 4809 zu gegen 4911 und 4924.

Veranlaßt durch Arbeiten von Crew und Bacquin wurden Bogenspektra im Wasserstoffstrome ausgenommen und dabei gefunden, daß die Spektren identisch mit den unter Wasser erhaltenen sind, wodurch die Vers. zur Ansicht gelangen, daß der im Wasser durch Elektrolyse freiwerdende Wasserstoff die Umwandlung des Bogenspektrums verursacht. Demnach ist es unzulässig, eine einzelne Linie als charakteristisch für das Funken- oder Bogenspektrum hinzustellen. A. Hagen bach.

J. Hartmann. Über einen neuen Zusammenhang zwischen Bogen- und Funkenspektren. (Sitzungsber. d. Akad. d. Wiss. 1903. XII. p. 234-244.)

Anschließend an die Arbeit von Hartmann und Eberhard "Über das Auftreten von Funkenlinien im Bogenspektrum" hat der Verf. mit Erfolg versucht, in Luft das Bogenspektrum in das Funkenspektrum überzuführen.

Im Magnesiumspektrum tritt die Linie 4481 nur sehr schwach auf im Bogen gegenüber dem Funken. Wurde der Bogen zwischen Magnesiumelektroden gebrannt und die Stromstärke vermindert, so wurde die relative Intensität dieser Linie immer stärker, bei etwa 2 Ampère war sie ebenso stark wie im Funken, bei noch kleinerer Stromstärke sogar größer Demnach ist das Auftreten dieser Linie sicher kein Zeichen hoher Temperatur.

Verf. glaubt im Gegenteil die Linie der niedrigeren Temperatur zuschreiben zu müssen, gestützt durch die Beobachtung von Schenk, daß die Intensität der Linie im Funkenspektrum abnimmt, wenn die Elektroden zum Schmelzen erhitzt werden. Ebenso sprechen auch die Resultate mit dem rotierenden Bogen von Crew dafür. Weitere Versuche mit Zink, Wismuth und Blei bestätigen die Ansicht des Verf. Es macht dies die schon früher von Liveing und Dewar ausgesprochene Ansicht, daß das Spektrum eines leuchtenden Gases nicht nur eine Funktion der Temperatur sei, wahrscheinlich. Man darf demnach keineswegs aus dem Verhältnis der Intensität der Magnesiumlinie 4481 und 4352 auf die Temperatur schließen, wie das in der Astrophysik versucht worden ist. Man bedenke nur, daß das Dielektrikum (Wasserstoff) von großem Einfluß ist. Es ist ja vom Verf. gezeigt worden, daß gerade Wasserstoff im Bogen das Erscheinen der Linie 4481 begünstigt, und da in den Sternen des Vogelschen ersten Typus in der Atmosphäre der Wasserstoff überwiegt, so ist es nicht wunderbar, daß 4481 auch sehr intensiv in diesen Sternspektren vorhanden ist. A. Hagenbach.

**Th. Lymann.** Über die Verlängerung von Spektrallinien. (Astrophys. Journ. 1902. 16. 328–331.)

Bei Spektralaufnahmen mit Konkavgittern wird allgemein beobachtet, daß die starken Linien auf den Photographien verlängert sind. Die Ursache liegt, wie der Verf. nachweist, in einer Beugungserscheinung. Bringt er vor den Spalt eine kleine runde Öffnung, so erhält er bei normaler Gitterstellung ein Beugungsbild mit einem horizontalen und einem vertikalen Streifen. Bringt er vor das Gitter verschiedene Blenden, so ändert sich der vertikale Streifen. Ändert er die Öffnungen vor dem Spalte, so ändert sich der horizontale Streifen. Daraus kommt er zu dem Schluß, daß die Verlängerung der Spektrallinien bedingt ist (abgesehen vom Astigmatismus) durch die rechteckig geteilte Fläche des Gitters, die selbst als Beugungsöffnung wirkt.

A. Hagenbach.

Absorptionsspektren und chemische Konstitution von organischen Stoffen. Vierter interimistischer Bericht des Ausschusses, bestehend aus Prof. W. Noël Hartley (Vorsitzender u. Sekretär), Prof. F. R. Japp, Prof. J. J. Dobbie und Alexander Lander und bestimmt, die Beziehung zwischen Absorptionsspektren

und chemischer Konstitution organischer Stoffe zu erforschen. (Chem. Soc. Trans. August 1902.)

I. Teil: Die Absorptionsspektren von Phloroglucin und einigen seiner Derivate. — Von Hartley, Dobbie und Lander. — Phloroglucin verhält sich gegen Reagenzien bald als Phenol, bald als Keton, so daß es unmöglich ist, auf chemischem Wege zu entscheiden, welche von den beiden Strukturformeln:

es besitzt. Phloroglucin zeigt eine Absorptionsbande im Ultraviolett genau an der gleichen Stelle wie sein Trimethyläther, für welchen ganz zweisellos die Formel I zutrifft. Damit ist die der Formel I entsprechende Phenolnatur des Phloroglucins bewiesen. Die Absorptionsbande zieht sich für beide Stoffe von 3638-3886, gemessen in  $\frac{1}{\lambda}$ . Pyrogallol weist an derselben Stelle eine Bande aus. Die Spektren der ein- und zweisach hydroxylierten Stoffe wie die des Phenols oder Brenzkatechins weichen unter sich nur wenig voneinander ab, sind aber etwas verschieden von denen der dreisach hydroxylierten.

II. Teil: Über die Kurven der Molekularschwingungen von Chinon, p-Nitrosophenol und ähnlicher Substanzen. — Chinoïde Stoffe wie Chinon, p-Nitrosophenol, Chinonchlorimid, Chinondichlorimid und Chinondioxim absorbieren im Ultraviolett; die beiden ersten weisen abweichend von den anderen zwei Banden auf, auch sonst sind noch Unterschiede vorhanden. Verst. versuchen, aus dem Spektrum des Chinons eine Entscheidung zwischen den beiden Formeln

$$\begin{array}{ccc} I & & II \\ C^{\theta}H^{q} \leqslant {\stackrel{O}{\circ}} & & C^{\theta}H^{q} < {\stackrel{O}{\circ}} \end{array}$$

dieses Stoffes abzuleiten. Nach der Formel I enthielt Chinon einen teilweis reduzierten Benzolring, mußte demnach sich wie eine Verbindung mit offener Kette verhalten und dürfte keine Absorptionsbande zeigen. Da dennoch eine solche vorhanden ist, so ist dem Chinon die Formel II, die Superoxydformel zuzuweisen. (Ref. hat gegen diese Schlußfolgerung einzuwenden, daß Chinon nicht mit jeder Verbindung mit offener Kette vergleichbar ist, sondern nur mit solchen, für welche wie bei ihm eine Formel mit möglichst dichter Anhäufung von doppelten Bindungen in Frage kommt.)

H. Kauffmann.

#### Theorie photographischer Vorgänge.

E. König. Über die Entwicklung von Chlorsilbergelatineplatten. (Phot: Corr. S. 14—19. 1903.)

Digitized by Google

Chlorsilbergelatineplatten lassen sich mit Lösungen von salzsaurem Diamidophenol resp: Diamidoresorcin entwickeln. Die Farbe der Bilder ist einmal von der Entwicklersubstanz, andererseits auch vom Gehalt an Sulfit und anderen Salzen abhängig. Halogensubstituierte Derivate wirken energischer als die Muttersubstanzen. Die vom Verf. auch analytisch nachgewiesene Verminderung der Löslichkeit des Chlorsilbers in Sulfit durch Chlornatrium läßt sich durch parallele Fixierversuche in NaCl-freiem und NaCl-haltigem Sulfit zeigen. Setzt man dem Entwickler Chlornatrium (als Verzögerer) zu, so lassen sich auf Chlorsilberplatten auch von sehr flauen Negativen brauchbare Diapositive erhalten. Schaum.

#### Radioaktivität. Elektronen.

F. Giesel. Über Polonium. (Chem. Ber. 36. S. 728-729. 1903.)

Aus den Bleiabscheidungen der Uranmineralien lassen sich geringe Mengen Wismut gewinnen, die zu Anfang auch durchdringende ( $\beta$ -)Strahlen aussenden, in der Intensität von einem ungefähr  $5^{\circ}/_{0}$  radiumhaltigen Baryumsalz. Diese Strahlen werden mit der Zeit immer schwächer, bis auf eine Restwirkung. Aus einem solchen Wismut hat Verf. früher schon den Marckwaldschen Körper hergestellt, welcher nur die absorbierbaren ( $\alpha$ -)Strahlen aufweist.

Verf. versuchte das von Frau Curie für ihr Polonium angegebene Reinigungsverfahren auch auf dieses frische Polonium anzuwenden, und es gelang ihm in der Tat, z. B. durch fraktionierte Fällung mit Wasser, aus dem Nitrat Stoffe mit verschiedener Strahlung abzuscheiden; die am schwersten löslichen Fraktionen zeigen immer die a-, die Fällungen aus den Mutterlaugen schließlich nur die  $\beta$ -Strahlen. Auch durch metallisches Magnesium läßt sich eine Trennung herbeiführen, die aber nicht so vollkommen ist, wie die nach der Marckwaldschen Methode mit Legt man ein Stück dieses letzteren Metalls in metallischem Wismut. eine Lösung des Poloniumchlorids, so ist eine äußerliche Veränderung nicht bemerkbar. Überraschenderweise ist trotzdem das Wismutstück sehr aktiv geworden; es phosphoresziert, ozonisiert die Luft und erregt den Zinksulfidschirm. Ältere Poloniumpräparate wirken ähnlich auf Wismut, nur schwächer, so daß es nahe liegt, eine Inkonstanz auch der α-Strahlen anzunehmen. Die auf verschiedenen Wegen hergestellten Sorten von Polonium sind wahrscheinlich identisch und die wechselnde Intensität der a-Strahlen rührt nur von größeren oder kleineren Beimengungen inaktiver oder induziert aktiver Stoffe her. —  $\alpha$ - und  $\beta$ -Strahlen lassen sich leicht unterscheiden; erstere wirken nur auf einen Zinksulfid-, letztere nur auf einen gewöhnlichen Baryumplatincyanürschirm. H. Kauffmann.

#### Neue Bücher.

Winkelmann. Handbuch der Physik. Zweite Auflage. Vierter Band, erste Hälfte. Elektrizität und Magnetismus. I. gr. 8°. 384 Seiten, 142 Abbildungen. Leipzig, Johann Ambrosius Barth. 1903. 12 Mk.

Wenn dieser Band auch mit dem engeren Arbeitsgebiet unserer Zeitschrift direkt nichts zu tun hat, sei doch auf diese zweite Auflage des Handbuches beim Erscheinen des ersten Halbbandes desselben nachdrücklich hingewiesen; das ganze Werk soll 1906 fertiggestellt sein. Durch den Verlagswechsel hat die Ausstattung ganz bedeutend gewonnen; zu den Mitarbeitern der ersten Auflage sind mehrere hinzugekommen und neue Kapitel sind eingefügt worden. Beim Erscheinen der optischen Teile wird ausführlicher auf das Werk zurückzukommen sein.

Englisch.

#### Berichtigung.

In der Abhandlung: "Das Absorptionsvermögen einiger Gläser im photographisch wirksamsten Teile des Spektrums" muß es auf S. 141 heißen: "eindringenden" Strahlung statt "auffallenden". Die Zahlen geben nur an, wie viel im Glase absorbiert wird, und der Reflexionsverlust ist besonders in Rechnung zu bringen.

Dr. A. Pflüger.

#### Preislisten u. s. w.

- Unger & Hoffmann, Dresden, gaben aus Anlaß ihres 25 jährigen Jubiläums eine Anleitung zum Gebrauch ihrer Fabrikate heraus.
- Farbenfabriken vorm. Bayer & Co., Elberfeld, erhielten in Petersburg für ihre photographischen Produkte Edinol, Acetonsulfit etc. die goldene Medaille.

#### **Patentbericht**

- von Dr. B. Oettinger, Patentanwalt, Berlin NW. 52.
- Kl. 42h. F. 16967. Doppelfernrohr für Entfernungsmesser u. dgl.

   George Forbes, Westminster, Engl.
- Kl. 42h. W. 19114. Vorrichtung zur Erzeugung optischer Bilder eines Musters in Wiederholungen nach zwei Richtungen hin durch zwei Spiegelsysteme. Karl Weber, Mülhausen i. E., Lutterbacherstr. 6.
- Kl. 42h. G. 16340. Sphärisch, chromatisch und astigmatisch korrigiertes Zweilinsensystem; Zus. z. Pat. 109283. Fa. C. P. Goerz, Friedenau-Berlin.
- Kl. 57b. G. 16474. Verfahren zur Herstellung von mehrfarbigen Photographien durch Vereinigung eines blauen und eines orangegelben Monochrombildes. A. Gurtner, Bern.
- Kl. 57b. F. 16636. Verfahren zum Entwickeln des latenten photographischen Bildes. Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld.
- Kl. 57c. I. 7149. Photographischer Kopierapparat, bei welchem sowohl die Belichtung als auch die Anpressung des Papiers an das zu kopierende Negativ selbsttätig bewirkt wird. Hervey H. McIntire, South Bend, V. St. A.
- Kl. 57d. G. 18187. Verfahren zur Herstellung von photomechanischen Mehrfarbendrucken; Zus. z. Anm. G. 16474. A. Gurtner, Bern.

Für die Redaktion verantwortlich: Dr. E. ENGLISCH in Stuttgart.

# Zeitschrift für wissenschaftliche Photographie, Photophysik und Photochemie

I. Band. 1903. Heft 7.

# Eine Revision des Rowlandschen Wellenlängensystems.

Von J. Hartmann.

(1.) Das Rowlandsche System der Wellenlängen ist zur Grundlage aller in den letzten Jahren ausgeführten Spektralmessungen geworden, und mit der fortschreitenden Vergrößerung der Genauigkeit dieser Messungen tritt jetzt die Notwendigkeit ein, auch die Zuverlässigkeit jener wichtigen Grundlage zu prüfen und, falls sie sich als nicht ausreichend erweisen sollte, sie durch neue Beobachtungsreihen zu verbessern, um so ein allen Ansprüchen genügendes Fundament zu schaffen.

Sieht man von den früheren, vorläufigen Publikationen Rowlands ab, so liegt sein gegenwärtig gültiges Wellenlängensystem in drei verschiedenen Formen vor:

- 1. Die Normallinien aus dem Sonnenspektrum und
- 2. die Normallinien aus dem Bogenspektrum verschiedener Metalle, welche er im Jahre 1893 unter dem Titel "A New Table of Standard Wave-Lenghts" in Astronomy and Astrophys. XII. S. 321 zuerst publizierte; ich werde die Wellenlängen dieser beiden Reihen kurz mit "O St" und "M St" bezeichnen. Eine ausführlichere Mitteilung über die Entstehung dieser Standards ließ Rowland im Jahre 1896 in den Memoirs of the American Academy Vol. XII. Nr. II. S. 101 folgen.
- 3. Die Durchmessung des ganzen Sonnenspektrums, welche unter dem Titel "Preliminary Table of Solar Spectrum Wave-Lenghts" im Astrophys. Journal Bd. I—V in den Jahren 1895—97 erschien; ich werde die Wellenlängen dieser Publikation mit "P T" bezeichnen.

Die zunächst auftretende Frage, inwieweit die genannten drei Reihen von Wellenlängen als koinzidierend zu betrachten sind, so daß man von einem Rowlandschen System sprechen kann, läßt

Zeitschr. f. wiss. Phot. 1.

Digitized by Google

sich auf zwei verschiedenen Wegen beantworten, nämlich erstens auf Grund der Entstehungsgeschichte dieser Zahlenreihen und zweitens durch eine numerische Vergleichung derselben.

(2.) Die Entstehungsgeschichte der Rowlandschen Wellenlängen ist kurz folgende. Durch Mittelbildung aus den absoluten Messungen von Ångström, Müller und Kempf, Kurlbaum, Peirce und Bell leitete Rowland für die Fraunhofersche Linie  $D_1$  die Wellenlänge

$$\lambda = 5896, 156$$

ab und schloß hieran durch optische Koinzidenzmessungen mit mehreren Konkavgittern von  $21^{1}/_{2}$  Fuß Brennweite 13 weitere "Primary Standards" (PSt) im sichtbaren Spektrum an. Diese PSt sind nur zum Teil einzelne Linien; zum größeren Teil sind es Mittelwerte aus den Wellenlängen von Gruppen von 2, 3 und 4 Linien, die bis zu 76 AE auseinanderliegen. Als Resultat zahlreicher Messungen ergaben sich 26 Bedingungsgleichungen von der Form

$$nA - mB = D$$
,

worin n und m die Ordnungsnummern der betreffenden koinzidierenden Spektra, A und B die Wellenlängen der beobachteten Linien sind, während D der mit dem Okularmikrometer gemessene Abstand der Linien ist. Diese gemessenen Abstände der als "koinzidierend" betrachteten Linien sind zum Teil sehr groß; nur in 8 Fällen betragen sie weniger als 10R einer Schraube, für welche in der ersten Ordnung des betreffenden Gitters  $I^R = I A E$  sein würde; in 11 Fällen betragen sie mehr als 20R und überschreiten in 2 Fällen sogar den Betrag von 100R. Zwar ist die von Rowland benutzte Mikrometerschraube, welche er selbst auf das sorgfältigste hergestellt und untersucht hatte, zweifellos ganz vorzüglich gewesen, allein in der Messung so großer Distanzen dürfte trotzdem eine gewisse Gefahr liegen, zumal da diese Distanzen häufig nur einseitig gemessen werden konnten, so daß also eine Interpolation der Linien der einen Ordnung zwischen die der anderen Ordnung nicht statt-Auf welchem Wege Rowland den Schraubenwert für so große Distanzen mit hinreichender Sicherheit ermittelt hat, ist aus seinen Publikationen nicht ersichtlich; letztere enthalten über die Messungen selbst überhaupt so wenige Angaben, daß eine Nachprüfung derselben unmöglich ist.

(3.) Die 26 Bedingungsgleichungen für die Wellenlängen der

14 PSt löste Rowland nicht nach der Methode der kleinsten Quadrate auf, obwohl dies, da jede Gleichung nur zwei Unbekannte mit ganzzahligen Koeffizienten zwischen den Zahlen 2 und 7 enthielt, ziemlich einfach gewesen wäre. Er wandte vielmehr das Verfahren der successiven Näherungen an, welches den Vorzug der größeren Übersichtlichkeit hat und ohne Zweisel ebenfalls zu einem Wertsystem fuhrte, welches die Bedingungsgleichungen recht gut erfullt.

Aus seinem Ausgleichungsversahren fand Rowland für die Linie  $D_1$  die Wellenlänge 5896,160, und um diesen Wert in bessere Übereinstimmung mit dem oben angegebenen Mittel aus den absoluten Bestimmungen zu bringen, verkleinerte er alle aus der Ausgleichung gefundenen Wellenlängen um  $^{1}/_{200\,000}$  ihres Betrages  $^{1}$ ); so ergab sich nun für  $D_1$ 

 $\lambda = 5896, 157.$ 

Die auf diesem Wege bestimmten PSt liegen zwischen den Grenzen  $\lambda=4215,7$  und  $\lambda=7040,1$ . Nachträglich wurde noch die Fraunhofersche Linie A einmal im Spektrum erster Ordnung an die zunächst liegende Normale in der zweiten Ordnung angeschlossen, zu welchem Zwecke mit der Schraube über eine Strecke von 84 AE gemessen werden mußte; sodann wurde noch ein Anschluß durch Koinzidenz der zweiten und dritten Ordnung erreicht.

(4.) An diese 15 *PSt* wurden nun die 798 "Standards" aus dem Sonnenspektrum und 404 aus Bogenspektren von Metallen in folgender Weise angeschlossen.

Der optische Teil des Sonnenspektrums zwischen  $\lambda$  4048 und  $\lambda$  7714 wurde unter Benutzung verschiedener Gitter mit einer 5 Zoll langen Mikrometerschraube wiederholt durchmessen. Die einzelnen mit der Schraube gemessenen Stücke wurden dann mittels übergreifender Teile zu 13 langen Streifen vereinigt, welche nicht nur eine Interpolation der Standards, sondern auch eine Ausgleichung der PSI ermöglichten.

Zur Fortsetzung in den ultravioletten Teil wurden 18 photographische Aufnahmen gemacht, in welchen das Sonnenspektrum einer Ordnung zwischen zwei Streisen des Sonnenspektrums einer anderen Ordnung gelagert war, und serner eine große Anzahl von

<sup>1)</sup> Die von Rowland tatsächlich angebrachten Korrektionen (l. c. S. 130) stimmen bei mehreren der Standards nicht mit dieser Angabe; es läßt sich nicht ermitteln, ob nur Druckfehler, von denen die Publikation leider eine sehr große Menge aufweist, oder ob Rechenfehler vorliegen, oder ob aus einem nicht angegebenen Grunde absichtlich einige der Standards noch geändert wurden.

Aufnahmen, welche ein Sonnenspektrum und daneben Metallspektra aus verschiedenen Ordnungen enthielten. Durch die Ausmessung aller dieser Aufnahmen, welche von Herrn Jewell durchgeführt wurde, entstanden zahlreiche Verbindungen zwischen den verschiedenen Teilen des Spektrums, und immer wurde hierbei wieder neben der Interpolation der "Standards" auch eine Ausgleichung der PSt erhalten. Es ergaben sich so für jede Wellenlänge der Standards eine Anzahl einzelner Bestimmungen, aus denen schließlich das Mittel genommen wurde; dies sind die als "OSt" und "MSt" publizierten Zahlen.

(5.) Aus dieser Entstehungsweise folgt, daß das ganze System der  $\odot St$  völlig mit dem der PSt koinzidieren wird, daß aber die Wellenlängen der einzelnen Linien in beiden Systemen um kleine Beträge von einander abweichen können; so erscheint die Linie  $D_1$  unter den  $\odot St$  nunmehr mit der Wellenlänge

$$\lambda = 5896,154.$$

Auf alle Fälle hat man die  $\odot St$  gegenüber den PSt als das besser ausgeglichene System anzusehen.

(6.) Mit den MSt liegen die Verhaltnisse weniger einfach; Rowland bemerkt¹) hierüber: "In every plate having a solar and metallic spectrum upon it, there is often—indeed always—a slight displacement. This is due either to some slight displacement of the apparatus in changing from one spectrum to the other, or to the fact that the solar and the electric light pass through the slit and fall on the grating differently. In all cases an attempt was made to eliminate it by exposing on the solar spectrum both before and after the arc, but there still remained a displacement of 0,01 to 0,02 division of Angström, which was determined and corrected for by measuring the difference between the metallic and coinciding solar lines, selecting a great number of them, if possible."

Aus dieser Bemerkung geht hervor, daß die direkt gemessenen und somit, falls die Apparate in Ordnung waren, genau auf das System der OSt bezogenen Wellenlängen der MSt nachträglich durch empirische bald größere, bald kleinere Korrektionen so umgeändert wurden, daß eine möglichst genaue Koinzidenz zwischen den Linien des Bogen- und des Sonnenspektrums erreicht wurde.

Auf das Fehlerhafte dieses Verfahrens machte zuerst Jewell in seinem sehr wertvollen Aufsatze "The Coincidence of Solar and

<sup>1)</sup> Mem. of the American Academy. Vol. XII. S. 116.

Metallic Lines"¹) aufmerksam. Um welche Beträge die einzelnen MSt durch die Anbringung dieser Korrektionen verfalscht worden sind, läßt sich jetzt nicht mehr ermitteln; auf eine briefliche Anfrage, die ich vor mehreren Jahren an Herrn Jewell richtete, konnte mir dieser auch keine nähere Auskunft geben. Man hat also zunächst festzuhalten, daß alle MSt um kleine, unkontrollierbare Beträge, die in der Gegend von etwa 0,01 bis 0,02 AE liegen, fehlerhaft und zwar gegenüber dem System der ⊙St im allgemeinen zu groß sind. In geringem Betrage können durch die Anbringung dieser empirischen Korrektionen auch die ⊙St an einzelnen Stellen des Spektrums beeinflußt worden sein, da Rowland wiederholt auch die MSt benutzt hat, um daraus durch die Koinzidenzmethode die ⊙St in einem Spektrum anderer Ordnung abzuleiten.

(7.) Während der Verlauf der Fehler, die durch die Anbringung dieser Korrektionen entstanden sind, ein ganz allmählicher ist, so daß der Fehler für benachbarte Linien immer nahe denselben Betrag hat, muß ich hier gleich noch auf eine andere Fehlerquelle aufmerksam machen, welche stärkere Abweichungen einzelner Linien veranlaßt haben kann. Wie schon erwähnt, sind die Ost und MSt Mittelwerte aus einer Anzahl verschiedenartiger Bestimmungen; allein die Zahl der für jede Linie benutzten Aufnahmen ist sehr verschieden. Als Beispiel möge die folgende Reihe von MSt des Eisenspektrums dienen:

Anzahl der M St OSt. MSt - OSt Messungen 4308,072 8 1 ,07 I 8 940 4325,932 4352,908 1 903 + 5 4369,948 943 5 4376,108 103 5 4383,721 9 721 4404,928 927 8 299 4415,298 4447,912 2 899 + 13 4494,756 735

Tabelle I.

Schon diese kleine Liste zeigt, daß hier die auf acht oder neun Platten gemessenen MSt entweder nahe mit den  $\odot St$  zusammen-

<sup>1)</sup> Astrophys. Journ. 3. S. 89. 1896; vergl. auch 11. S. 234. 1900.

fallen, oder nach der negativen Seite von ihnen abweichen, während alle nur ein- oder zweimal gemessenen Linien teilweise um recht erhebliche Beträge nach der positiven Seite hin abweichen; insbesondere möchte ich auf die Unsicherheit der beiden Linien  $\lambda$  4448 und  $\lambda$  4495 aufmerksam machen.

Die Messungen, welche Rowland und Jewell auf jeder einzelnen Platte ausgeführt haben, besitzen jedenfalls einen sehr hohen Grad von Genauigkeit, so daß dadurch die relative Lage der Linien bis auf wenige Tausendstel AE genau bestimmt wurde; da aber jede Platte, namentlich auch infolge der Anbringung jener empirischen Korrektionen, einen systematischen Fehler hatte, so entstanden durch die erwähnte Ungleichförmigkeit in der Anzahl der benutzten Platten auch in der relativen Lage einzelner Linien Verschiebungen, die bis auf einige Hundertstel AE steigen.

(8.) Auch die relativen Wellenlängen der ① St sind durch die stark schwankende Anzahl der für die einzelnen Linien benutzten Messungsreihen nachteilig beeinflußt worden; allein die hierdurch in einzelnen Wellenlängen des Sonnenspektrums entstandenen Fehler wurden zum größten Teil wieder unschädlich gemacht durch die umfangreiche, einheitlich ausgeführte Durchmessung des ganzen Sonnenspektrums, deren Resultat in den PT niedergelegt ist. Die Wellenlängen der PT beruhen auf der von Jewell durchgeführten Ausmessung photographischer Aufnahmen des ganzen Sonnenspektrums. Hierbei wurden nun nicht einfach die neu gemessenen Linien durch Interpolation an die  $\bigcirc St$  angeschlossen, sondern es fand auf jeder Platte eine Ausgleichung statt, bei welcher auch die ( ) St von ihren zufälligen Fehlern befreit wurden, so daß sie mit den neu angeschlossenen Linien ein homogenes System bilden. Zwischen den Wellenlängen der PT und der OSt besteht demnach eine ähnliche Beziehung, wie zwischen den OSt und den PSt [vergl. (5.)]; auch hier ist das ganze System der PT als koinzidierend mit dem System der () St anzusehen, dagegen können die Wellenlängen der einzelnen Linien in beiden Systemen um kleine Beträge von einander abweichen. So tritt beispielsweise die Linie  $D_1$  in den PT mit der Wellenlänge auf:

$$\lambda = 5896, 155$$
.

(9.) Aus dieser Darstellung der Entstehungsgeschichte der Rowlandschen Wellenlängen geht hervor, daß die PT die definitive und zuverlässigste Form des Rowlandschen Systems bilden; erhebt



sich z. B. die Frage, welcher von den vier Werten für die Wellenlänge der Linie  $D_1$ , im Sonnenspektrum:

$$\lambda = 5896, 156$$
 (Ausgangswert)  
157 (PSt)  
154 ( $\bigcirc$ St)  
155 (PT)

als der beste, dem Rowlandschen System am genauesten entsprechende anzusehen ist, so ist dies der Wert  $\lambda = 5896,155$ .

(10.) Die Schlüsse, die über das Zusammenfallen der drei Systeme PSt,  $\odot St$  und PT auf Grund der Entstehungsgeschichte gezogen wurden, finden ihre Bestätigung durch eine direkte Vergleichung der Zahlenreihen. Die Beziehung der  $\odot St$  zu den PSt ist aus Tabelle II ersichtlich.

P St	⊙ St	$\bigcirc St - PSt$	P St	⊙St	
4215,665	,667	+ 2	5397,350	,346	- 4
4222,381	381	0	5405,984	987	+ 3
4376,103	103	o	5624,254	253	- 1
4494,729	735	+ 6	5624,764	768	+ 4
4497,048	041	- 7	5862,582	580	- 2
4501,444	444	0	5890,184	182	- 2
4508,460	456	- 4	5896,157	154	- 3
4690,323	324	+ 1	5914,386	384	- 2
4691,575	581	+ 6	6246,530	530	0
4903,484	488	+ 4	6318,241	242	+ 1
4924,110	109	<b>– 1</b>	6322,912	912	0
4924,956	955	- 1	6563,049	054	+ 5
5060,250	252	+ 2	6569,461	461	•
5064,834	833	- 1	6750,409	412	+ 3
5068,946	946	0	7023,747	747	0
5269,717	722	+ 5	7027,724	726	+ 2
5270,497	495	<b>– 2</b>	7040,056	058	+ 2

Tabelle II.

Der Unterschied  $\odot St - PSt$  beträgt im Maximum bei einer Linie 0,007 AE; die Summe aller dieser Differenzen sollte eigentlich genau Null sein, sie beträgt jedoch für die 34 Linien zusammen +0,016 AE, woraus als mittlerer Wert dieses Unterschieds +0,00047 AE folgt. Die beiden Systeme PSt und  $\odot St$  sind somit in hinreichender Koinzidenz.

Tabelle III.

Tabelle III.						
λ	S	n	М	Maximum		
3000-3100	- 0,014	21	- 0,0007	+ 0,018		
3100-3200	- 13	12	- 11	- 13		
3200—3300	+ 59	10	+ 59	+ 21		
3300-3400	+ 15	8	+ 19	<b>–</b> 12		
34003500	- 15	16	- 9	+ 20		
3500 <b>—3</b> 600	+ 50	17	+ 29	+ 18		
3600—3700	- 20	29	7	+ 30		
3700—3800	<b>– 28</b>	32	- 9	± 16		
3800—3900	+ 77	23	+ 33	+ 20		
3900—4000	+ 44	25	+ 18	+ 16		
4000-4100	- 18	17	- 11	- 11		
4100-4200	+ 1	9	+ I	+ 6		
4200-4300	+ 28	14	+ 20	+ 12		
4300—4400	+ 33	11	+ 30	+ 10		
4400-4500	- 18	13	- 14	- 18		
4500—4600	- 10	9	- 11	- 3		
4600—4700	- 4	I 2	- 3	- 7		
4700—4800	- 15	5	- 30	<b>–</b> 12		
4800—4900	+ 29	6	+ 48	+ 31		
4900—5000	- 28	13	_ 22	- 10		
5000 — 5100	- 13	11	_ I2	- 8		
5100-5200	- 32	31	- 10	- 15		
5200-5300	+ 41	28	+ 15	+ 28		
5300—5400	+ 18	17	+ 11	+ 30		
5400—5500	- 33	15	_ 22	<b>– 27</b>		
55005600	- 43	16	- 27	<b>–</b> 31		
5600 - 5700	- 3	16	- 2	- 14		
5700—5800	+ 8	18	+ 4	± 15		
5800—5900	- 7	13	- 5	<b>— 12</b>		
5900—6000	+ 1	13	+ 1	+ 5		
6000—6100	- 19	13	- 15	- 10		
6100—6200	_ 26	17	- 15	- 16		
6200—6300	+ 70	17	+ 41	+ 26		
6 <b>300 —</b> 6400	- 29	13	- 22	- 24		
6400—6500	+ 90	15	+ 60	+ 29		
6500 – 6600	+ 72	I 2	+ 60	+ 49		
6600-6700	- 39	6	- 65	- 38		
6700—6800	- 37	10	- 37	- 37		
6800—6900	+ 46	35	+ 13	- 32		
6900 – 7000	+ 36	25	+ 14	+ 24		
7000-7100	.+ 157	13	+ 121	+ 51		
7100-7200	- 2I	7	- 30	- 21		
7200—7300	+ 61	I 2	+ 51	+ 41		
7300—7400	- 14	3	- 47	<b>–</b> 26		

(11.) Die Vergleichung der Systeme  $\odot St$  und PT will ich wegen ihres großen Umfangs hier nicht zum Abdruck bringen; ich beschränke mich darauf, in Tabelle III für Intervalle von 100 AE zunächst unter S die Summe der Differenzen  $PT - \odot St$  zu geben. Bei völlig strengem Anschluß müßte S, wenigstens für größere Strecken des Spektrums, Null sein. n ist die Anzahl der benutzten  $\odot St$ ; einige der Rowlandschen  $\odot St$  mußten bei dieser Vergleichung ausgeschlossen werden, weil sich die Messung auf den Gesamteindruck einer Doppellinie bezog, deren Komponenten in den PT gesondert gemessen sind. Unter M ist der mittlere Anschlußfehler, also der Quotient  $\frac{S}{n}$  gegeben, und die letzte Kolumne enthält den größten Betrag der Differenz  $PT - \odot St$ , welcher auf der Strecke vorkommt.

Tabelle IV enthält dieselbe Vergleichung für Strecken von 1000 AE Länge.

	Tabelle 17:							
λ	S	n	М	Maximum				
3000—4000	+ 0,155	193	+ 0,0008	+ 0,030				
4000-5000	_ 2	109	0	+ 31				
5000—6000	- 63	178	- 4	- 31				
6000-7000	+ 164	163	+ 10	+ 49				
7000—7400	+ 183	35	+ 52	+ 51				
3000-7000	+ 0,254	643	+ 0,00040	+ 0,049				

Tabelle IV.

Wie aus den Zahlen der Tabellen III und IV hervorgeht, ist der Anschluß der PT an das System der  $\bigcirc St$ , wenn man von der kurzen Strecke von  $\lambda$  7000 bis  $\lambda$  7400, deren Messung besondere Schwierigkeit gemacht hat, absieht, gut gelungen; für das ganze Spektrum von  $\lambda$  3000 bis  $\lambda$  7000 beträgt die Differenz  $PT - \bigcirc St$  im Mittel +0,00040 AE. Die Fehler einzelner Linien aus den  $\bigcirc St$  überschreiten nur in vereinzelten Fällen 0,03 AE; in der Regel betragen sie 0,01 bis 0,02 AE.

(12.) Eine Vergleichung der Systeme ① St und MSt gebe ich in Tabelle V; auch hier mußten einige Linien ausgeschlossen werden, bei welchen aus den von Rowland gemachten Bemerkungen hervorging, daß im Sonnen- und im Bogenspektrum nicht genau dieselbe Linie gemessen worden war.

Auch zwischen den Systemen MSt und  $\bigcirc St$  ist, wie der für das ganze Spektrum geltende Mittelwert M = +0,0015 AE in

Tabelle V zeigt, eine fast völlige Koinzidenz hergestellt. Daß diese in Wirklichkeit nicht stattfindet, wurde bereits oben (6.) erwähnt, und es muß hier besonders auffallen, daß auf der Strecke von  $\lambda$  3000 bis  $\lambda$  4500 die Differenz  $MSt - \bigcirc St$  überwiegend positiv ist, während doch die Linien des Sonnenspektrums infolge des höheren Drucks, unter welchem die absorbierenden Dampfschichten in der Sonnenatmosphäre stehen, im allgemeinen gegen die Bogenlinien bei Atmosphärendruck etwas nach Rot hin verschoben sind, so daß also die Differenz  $MSt - \bigcirc St$  überwiegend negativ sein müßte; letzteres ist jedoch, wie man aus Tabelle V ersieht, nur zwischen  $\lambda$  4500 und  $\lambda$  6000 der Fall.

Tabelle V.

λ	S	n	M	Maximum
3000 — 3500	+ 0,109	29	+ 0,0038	+ 0,027
3500-4000	+ 284	80	+ 35	+ 36
4000-4500	+ 90	47	+ 19	+ 21
4500-5000	- 64	15	- 43	- 25
5000 — 5500	- 62	2 I	- 30	+ 72
5500—6000	- 64	8	8o	<b>–</b> 80
3000-6000	+ 0,293	200	+ 0,0015	- 0,080

Durch diese direkte Vergleichung der Rowlandschen Wellenlängentabellen werden demnach die oben gezogenen Schlüsse bestätigt: Die PT bilden die zuverlässigste Form der Rowlandschen Wellenlängen; die  $\bigcirc St$  und PSt koinzidieren im ganzen mit den PT, haben jedoch größere zufällige Fehler einzelner Linien; die MSt enthalten ebenfalls größere zufällige Fehler und sind außerdem systematisch um wechselnde Beträge gegen das System der PT verschoben.

(13.) An dieser Stelle will ich noch ein Wellenlängensystem erwähnen, welches zu den MSt in derselben Beziehung steht, wie die PT zu den  $\odot St$ ; es sind dies die "Normalen aus dem Bogenspektrum des Eisens", welche Kayser im Jahre 1900 in den Annalen der Physik IV, Bd. 3, S. 195 veröffentlichte. Kaysers Normalen, die ich kurz mit "K" bezeichnen will, sind — abgesehen von einer Stelle bei  $\lambda$  3400 — genau an das System der MSt angeschlossen und enthalten daher auch den erwähnten systematischen Fehler der MSt. Dagegen sind durch sorgfältige Ausmessung zahlreicher Aufnahmen die zufälligen Fehler einzelner Linien in den K so weit

herabgedrückt, daß der mittlere Fehler einer Linie höchstens 0.003 AE beträgt.

(14.) Man wird sich sicher nicht viel von der Wahrheit entfernen, wenn man annimmt, daß auch in den PT der zufällige Fehler der einzelnen Linien etwa +0,003 AE beträgt.<sup>1</sup>) Zwar ist eine direkte Nachprüfung der PT niemals erfolgt; allein jeder, der Veranlassung hatte, die Rowlandschen Wellenlängen zu benutzen, wird sich von der großen Zuverlässigkeit derselben, soweit die relative Lage der Linien innerhalb kleiner Strecken des Spektrums in Frage kommt, überzeugt haben. Anders verhält es sich jedoch mit der Genauigkeit der relativen Wellenlängen, sobald weiter von einander entfernte Teile des Spektrums mit einander verglichen werden. Schon von verschiedenen Seiten wurde darauf aufmerksam gemacht, daß in den Rowlandschen Zahlen langsam verlaufende Ungleichförmigkeiten vorhanden sind, welche bewirken, daß über längere Strecken des Spektrums hin alle Wellenlängen um 0,01 bis 0,02 AE zu groß, an anderen Stellen zu klein sind. Zuerst wies auf die Möglichkeit derartiger Fehler Müller<sup>2</sup>) bei Gelegenheit einer Vergleichung des Potsdamer Wellenlängensystems mit den () St hin. Er fand, daß die Differenz "Potsdam — () St" auf der Strecke von  $\lambda$  4000 bis  $\lambda$  5400 vorwiegend positives Vorzeichen hatte, von  $\lambda$  5400 bis λ 6100 war sie negativ, worauf dann wieder bis λ 6350 positive Werte folgten. Bestimmter sprach sich Kayser<sup>8</sup>) aus, welcher fand, daß die Werte mehrerer MSt bei 2 3400 um 0,02 bis 0,03 AE zu groß sind. Völlig sichere Aufklärung über die Größe und den Verlauf dieser Fehler in einem Teile des optischen Spektrums erbrachte jedoch erst die Arbeit von Fabry und Perot<sup>4</sup>), welche mit ihrem Interferenzapparat die absoluten Wellenlängen von 33 Linien des Sonnenspektrums und 14 Linien des Eisenspektrums bestimmten. Um ihre Resultate mit Rowlands Wellenlängen zu vergleichen, berechneten sie für die 33 Linien des Sonnenspektrums den Quotienten

$$F = \frac{PT}{F. \text{ und } P.\odot},$$

welcher konstant sein mußte, wenn Rowlands Zahlen frei von syste-

<sup>1)</sup> Ein Beweis für die Richtigkeit dieser Schätzung folgt weiter unten (16).

<sup>2)</sup> G. Müller, Beobachtungen auf dem Gipfel des Säntis, Publ. d. Astrophys, Obs. zu Potsdam. Bd. VIII. S. 49. 1891.

<sup>3)</sup> l. c. S. 198.

<sup>4)</sup> Ch. Fabry et A. Perot, Mesures de longueurs d'onde en valeur absolue. Ann. de Chimie et de Physique. VII. 25. S. 98. (Astrophys. Journ. 15. S. 270. 1902.)

matischen Fehlern waren. Die Werte von F zeigten jedoch einen deutlich ausgesprochenen Gang, welcher dem Sinne nach mit dem Resultate Müllers genau übereinstimmt. Eberhard 1) führte sodann noch eine schärfere Vergleichung des Potsdamer und des Rowlandschen Systems aus, indem er 104 Linien der PT benutzte, und konnte das Resultat von Fabry und Perot nochmals völlig bestätigen.

(15.) Es kann hiernach keinem Zweisel mehr unterliegen, daß die Wellenlängen der PT auf der Strecke von  $\lambda$  4900 bis  $\lambda$  5370 bis zu 0,02 AE zu klein sind; zwischen  $\lambda$  5370 und  $\lambda$  6050 sind sie bis zu 0,02 AE zu groß, dann wieder bis  $\lambda$  6500 zu klein. Man darf annehmen, daß auch die übrigen, bisher noch nicht kontrollierten Teile des Spektrums ähnliche Fehler enthalten werden, und es entsteht daher die Frage, auf welchem Wege eine Korrektur des Rowlandschen Systems am besten auszuführen ist. Man wird hierbei gleichzeitig auch die oben besprochene systematische Differenz zwischen den Systemen PT und MSt zu ermitteln haben.

Fabry und Perot schreiben, nachdem sie die Werte des Reduktionsfaktors F berechnet haben: "Alle neueren spektroskopischen Messungen, die im Anschluß an Rowlands Zahlen ausgeführt wurden, enthalten dieselben Fehler. Um sie zu verbessern und gleichzeitig auf den von Michelson und Benoît gefundenen Wert der Wellenlänge der Kadmiumlinie zu reduzieren, hat man die Zahlen durch F zu dividieren." Dieses Verfahren möchte ich jedoch durchaus nicht empfehlen. Denn erstens ist in den F der erwähnte systematische Unterschied zwischen den OSt und MSt nicht mit enthalten, und da die meisten Beobachter nicht das Sonnenspektrum, sondern das Eisenspektrum als Vergleichsspektrum benutzt haben, so würde man auch durch die Division durch F noch nicht die wahren Werte der Wellenlängen erhalten. Zweitens dürfte es sich überhaupt nicht empfehlen, alle bisher bestimmten Wellenlängen so stark zu verändern, wie es beim Übergange vom Rowlandschen System auf dasjenige von Michelson notwendig wäre. Der Reduktionsfaktor F hat in diesem Falle sehr nahe den Wert 1,000034, woraus folgt, daß alle Wellenlängen im optischen Spektrum um etwa 0,2 AE verkleinert werden müßten, wenn man sie auf das Michelsonsche System übertragen wollte; das würde eine große Verwirrung geben.

<sup>1)</sup> G. Eberhard, Systematic Errors in the Wave-Lengths of the Lines of Rowlands Solar Spectrum. Astrophys. Journ. 17. S. 141, 1903.

(16.) Ich möchte vielmehr empfehlen, jede Korrektur der Rowlandschen Wellenlängen so vorzunehmen, daß dadurch seine Zahlenwerte nur um möglichst kleine Beträge verändert werden. Dies kann in der folgenden Weise geschehen. Wie schon erwähnt wurde, geben Fabry und Perot für jede der von ihnen gemessenen 33 Sonnenlinien den Quotienten  $\frac{PT}{F. \text{ und } P.} = F$  an. Die Werte von F liegen zwischen den Grenzen 1,0000286 und 1,0000381. Nimmt man von diesen 33 Werten das arithmetische Mittel

$$F_0 = 1,0000340$$

und multipliziert mit dieser Zahl alle von Fabry und Perot gefundenen Wellenlängen, so erhält man offenbar ein System von

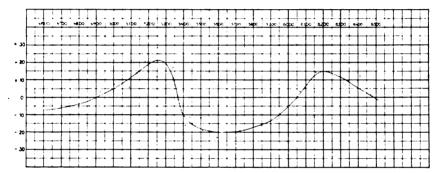


Fig. 1.

Wellenlängen, welches sich dem Rowlandschen möglichst eng anschließt, aber von dessen systematischen Fehlern frei ist; bezeichnet man diese fehlerfreien Wellenlängen im Rowlandschen System kurz mit  $\lambda$ , so ist also

$$\lambda = F_0 \times (F_0 \text{ und } P_0).$$

In Tabelle VI habe ich die Berechnung der Werte  $\lambda$  ausgeführt; die erste Kolumne enthält die von Fabry und Perot direkt gemessenen Wellenlängen, die zweite den Wert von  $\lambda$  und die dritte die entsprechende Zahl der PT. Die in der vierten Kolumne gegebene Differenz  $\lambda - PT = C'$  stellt daher die Korrektion dar, welche an Rowlands Zahlen anzubringen ist, um sie von ihrem systematischen Fehler zu befreien. Die Summe aller positiven Werte von C' ist +0,178 AE, die aller negativen -0,183 AE, ein Zeichen, daß das System der  $\lambda$  genau mit dem der PT zusammenfallt.

In den C' sind noch die zufälligen Messungssehler der einzelnen

Linien enthalten; um sie hiervon zu befreien, habe ich ihren mittleren Verlauf durch die in Figur I wiedergegebene Kurve dargestellt. Aus der Kurve ergeben sich nun die wahren Werte  $\mathcal C$  der Korrektionen, die ich in der Tabelle VII zusammengestellt habe.

Die in der letzten Kolumne der Tabelle VI aufgeführten Zahlen C'-C entsprechen den zufälligen Messungsfehlern in der Differenz F. und P. P T. Betrachtet man die absoluten Messungen von Fabry und Perot und die relativen Wellenlängen der P T als

Tabelle VI.

## A				·		
4704,960       4705,120       131       — 11       — 6       — 5         4736,800       4736,961       963       — 2       — 5       + 3         4783,449       4783,612       613       — 1       — 4       + 3         4859,758       4859,923       928       — 5       — 1       — 4         4923,943       4924,110       107       + 3       + 1       + 2         5001,881       5002,051       044       + 7       + 5       + 2         5090,787       5090,960       954       + 6       + 111       — 5         5123,739       5123,913       899       + 14       + 14       0         5171,622       5171,798       778       + 20       + 17       + 3         5247,063       5247,241       229       + 12       + 21       — 9         5247,063       5247,241       229       + 12       + 21       — 9         5247,587       5247,765       737       + 28       + 21       + 7         5339,956       5346,002       991       + 11       + 11       1         5345,820       5346,002       991       + 11       + 11       0         54	F. und P.	λ	PT	<i>C'</i>	C	C' - C
4704,960       4705,120       131       — 11       — 6       — 5         4736,800       4736,961       963       — 2       — 5       + 3         4783,449       4783,612       613       — 1       — 4       + 3         4859,758       4859,923       928       — 5       — 1       — 4         4923,943       4924,110       107       — 3       — 1       — 4         5001,881       5002,051       044       — 7       — 5       + 2         5090,787       5090,960       954       — 6       — 11       — 5         5123,739       5123,913       899       — 14       — 14       — 0         5171,622       5171,798       778       — 20       — 17       — 3         5247,063       5247,241       229       — 12       — 21       — 9         5247,587       5247,765       737       — 28       — 21       — 7         5339,956       5346,002       991       — 11       — 13       — 4         5345,820       5346,002       991       — 11       — 11       — 0         5345,820       5346,002       991       — 11       — 13       — 2         <	4643,483	4643,641	,645	- 4	- 7	+ 3
4783,449       4783,612       613       — I       — 4       — 3         4859,758       4859,923       928       — 5       — I       — 4         4923,943       4924,110       107       — 3       — 1       — 4         5001,881       5002,051       044       — 7       — 5       — 2         5090,787       5090,960       954       — 6       — 11       — 5         5123,739       5123,913       899       — 14       — 14       — 0         5171,622       5171,798       778       — 20       — 17       — 3         5247,063       5247,241       — 29       — 12       — 21       — 9         5247,587       5247,765       — 737       — 28       — 21       — 7         5339,956       5340,138       121       — 17       — 13       — 4         5345,820       5346,002       — 991       — 11       — 11       — 0         5367,485       5367,667       669       — 2       — 0       — 2         5434,544       5434,729       740       — 11       — 13       — 2         5497,536       5497,723       735       — 12       — 17       — 5	4704,960	4705,120	131	- 11	- 6	1
4859,758       4859,923       928       — 5       — 1       — 4         4923,943       4924,110       107       — 3       — 1       — 2         5001,881       5002,051       044       — 7       — 5       — 2         5090,787       5090,960       954       — 6       — 11       — 5         5123,739       5123,913       899       — 14       — 17       — 3         5171,622       5171,798       778       — 20       — 17       — 3         5247,063       5247,241       229       — 12       — 21       — 9         5247,587       5247,765       737       — 28       — 21       — 7         5339,956       5340,138       121       — 17       — 13       — 4         5345,820       5346,002       991       — 11       — 13       — 4         5345,820       5346,002       991       — 11       — 11       — 0         5434,548       5367,667       669       — 2       — 0       — 2         5497,836       5497,723       735       — 12       — 17       — 5         556,778       5586,968       991       — 23       — 20       — 3	4736,800	4736,961	963	<b>– 2</b>	- 5	+ 3
4923,943       4924,110       107       + 3       + 1       + 2         5001,881       5002,051       044       + 7       + 5       + 2         5090,787       5090,960       954       + 6       + 11       - 5         5123,739       5123,913       899       + 14       + 14       0         5171,622       5171,798       778       + 20       + 17       + 3         5247,063       5247,241       229       + 12       + 21       - 9         5247,587       5247,765       737       + 28       + 21       + 7         5339,956       5340,138       121       + 17       + 13       + 4         5345,820       5346,002       991       + 11       + 11       0         5367,485       5367,667       669       - 2       0       - 2         5499,800       5409,984       000       - 16       - 11       - 5         5434,544       5434,729       740       - 11       - 13       + 2         5497,733       735       - 12       - 17       + 5         5586,78       5586,968       991       - 23       - 20       - 3         5715,095 <td< td=""><td>4783,449</td><td>4783,612</td><td>613</td><td>- I</td><td>- 4</td><td>+ 3</td></td<>	4783,449	4783,612	613	- I	- 4	+ 3
5001,881         5002,051         044         + 7         + 5         + 2           5090,787         5090,960         954         + 6         + 11         - 5           5123,739         5123,913         899         + 14         + 14         0           5171,622         5171,798         778         + 20         + 17         + 3           5247,063         5247,241         229         + 12         + 21         - 9           5247,587         5247,765         737         + 28         + 21         + 7           5339,956         5340,138         121         + 17         + 13         + 4           5345,820         5346,002         991         + 11         + 11         0           5367,485         5367,667         669         - 2         0         - 2           5409,800         5409,984         000         - 16         - 11         - 5           5434,544         5434,729         740         - 11         - 13         + 2           5497,536         5497,723         735         - 12         - 17         + 5           5586,794         5586,968         991         - 23         - 20         - 3	4859,758	4859,923	928	- 5	_ I	- 4
5090,787         5090,960         954         + 6         + 11         - 5           5123,739         5123,913         899         + 14         + 14         0           5171,622         5171,798         778         + 20         + 17         + 3           5247,063         5247,241         229         + 12         + 21         - 9           5247,587         5247,765         737         + 28         + 21         + 7           5339,956         5340,138         121         + 17         + 13         + 4           5345,820         5346,002         991         + 11         + 11         0           5367,485         5367,667         669         - 2         0         - 2           5409,800         5409,984         000         - 16         - 11         - 5           5434,544         5434,729         740         - 11         - 13         + 2           5497,536         5497,723         735         - 12         - 17         + 5           5506,794         5506,981         000         - 19         - 18         - 1           5586,778         5586,968         991         - 23         - 20         - 3	4923,943	4924,110	107	+ 3	+ 1	+ 2
\$123,739         \$123,913         \$99         + 14         + 14         0           \$171,622         \$171,798         778         + 20         + 17         + 3           \$247,063         \$247,241         229         + 12         + 21         - 9           \$247,587         \$247,765         737         + 28         + 21         + 7           \$339,956         \$340,138         121         + 17         + 13         + 4           \$345,820         \$346,002         991         + 11         + 11         0           \$367,485         \$367,667         669         - 2         0         - 2           \$409,800         \$409,984         000         - 16         - 11         - 5           \$434,544         \$434,729         740         - 11         - 13         + 2           \$407,536         \$497,723         735         - 12         - 17         + 5           \$506,794         \$506,981         000         - 19         - 18         - 1           \$586,778         \$586,968         991         - 23         - 20         - 3           \$715,095         \$715,289         308         - 19         - 19         0	5001,881	5002,051	044	+ 7	+ 5	+ 2
5171,022       5171,798       778       + 20       + 17       + 3         5247,063       5247,241       229       + 12       + 21       - 9         5247,587       5247,765       737       + 28       + 21       + 7         5339,956       5340,138       121       + 17       + 13       + 4         5345,820       5346,002       991       + 11       + 11       0         5367,485       5367,667       669       - 2       0       - 2         5409,800       5409,984       000       - 16       - 11       - 5         5434,544       5434,729       740       - 11       - 13       + 2         5497,536       5497,723       735       - 12       - 17       + 5         5506,794       5506,981       000       - 19       - 18       - 1         5586,778       5586,968       991       - 23       - 20       - 3         5715,095       5715,289       308       - 19       - 19       0         5862,368       5862,567       582       - 15       - 15       0         5987,081       5987,284       290       - 6       - 7       + 1         <	5090,787	5090,960	954	+ 6	+ 11	<b>– 5</b>
5247,063         5247,241         229         + 12         + 21         - 9           5247,587         5247,765         737         + 28         + 21         + 7           5339,956         5340,138         121         + 17         + 13         + 4           5345,820         5346,002         991         + 11         + 11         0           5367,485         5367,667         669         - 2         0         - 2           5409,800         5409,984         000         - 16         - 11         - 5           5409,800         5409,984         000         - 16         - 11         - 5           5499,984         000         - 16         - 11         - 5           5499,800         5409,984         000         - 16         - 11         - 5           5499,984         000         - 16         - 11         - 5         - 12         - 17         + 5           5499,984         5434,729         740         - 11         - 13         + 2         + 1         + 5           5497,723         735         - 12         - 17         + 5         - 18         - 18         - 1         - 1         - 18         - 1         - 1 <td>5123,739</td> <td>5123,913</td> <td>899</td> <td>+ 14</td> <td>+ 14</td> <td>0</td>	5123,739	5123,913	899	+ 14	+ 14	0
5247,587         5247,765         737         + 28         + 21         + 7           5339,956         5340,138         121         + 17         + 13         + 4           5345,820         5346,002         991         + 11         + 11         0           5367,485         5367,667         669         - 2         0         - 2           5409,800         5409,984         000         - 16         - 11         - 5           5434,544         5434,729         740         - 11         - 13         + 2           5497,536         5497,723         735         - 12         - 17         + 5           5506,794         5506,981         000         - 19         - 18         - 1           5586,778         5586,968         991         - 23         - 20         - 3           5715,095         5715,289         308         - 19         - 19         0           5763,004         5763,200         218         - 18         - 18         0           5934,666         5934,868         881         - 13         - 11         - 2           5987,081         5987,284         290         - 6         - 7         + 1	5171,622	5171,798	778	+ 20	+ 17	+ 3
5339,956       5340,138       121       + 17       + 13       + 4         5345,820       5346,002       991       + 11       + 11       0         5367,485       5367,667       669       - 2       0       - 2         5409,800       5409,984       000       - 16       - 11       - 5         5409,800       5409,984       000       - 16       - 11       - 5         5497,723       735       - 12       - 17       + 5         5506,794       5506,981       000       - 19       - 18       - 1         5586,778       5586,968       991       - 23       - 20       - 3         5715,095       5715,289       308       - 19       - 19       0         5763,004       5763,200       218       - 18       - 18       0         5934,666       5934,868       881       - 13       - 11       - 2         5987,081       5987,284       290       - 6       - 7       + 1         6016,650       6016,855       861       - 6       - 4       - 2         6065,506       6065,712       709       + 3       + 2       + 1         6151,848       8	5247,063	5247,241	229	+ 12	+ 21	- 9
$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	5247,587	5247,765	737	+ 28	+ 21	+ 7
5367,485       5367,667       669       — 2       0       — 2         5409,800       5409,984       000       — 16       — 11       — 5         5434,544       5434,729       740       — 11       — 13       + 2         5497,536       5497,723       735       — 12       — 17       + 5         5506,794       5506,981       000       — 19       — 18       — 1         5586,778       5586,968       991       — 23       — 20       — 3         5715,095       5715,289       308       — 19       — 19       0         5763,004       5763,200       218       — 18       — 18       0         5862,368       5862,567       582       — 15       — 15       0         5934,666       5934,868       881       — 13       — 11       — 2         5987,081       5987,284       290       — 6       — 7       + 1         6016,650       6016,855       861       — 6       — 4       — 2         6065,506       6065,712       709       + 3       + 2       + 1         6151,639       6151,848       834       + 14       + 13       + 1       — 3	5339,956	5340,138	I 2 I	+ 17	+ 13	+ 4
5409,800         5409,984         000         - 16         - 11         - 5           5434,544         5434,729         740         - 11         - 13         + 2           5497,536         5497,723         735         - 12         - 17         + 5           5506,794         5506,981         000         - 19         - 18         - 1           5586,778         5586,968         991         - 23         - 20         - 3           5715,095         5715,289         308         - 19         - 19         0           5763,004         5763,200         218         - 18         - 18         0           5862,368         5862,567         582         - 15         - 15         0           5934,666         5934,868         881         - 13         - 11         - 2           5987,081         5987,284         290         - 6         - 7         + 1           6016,650         6016,855         861         - 6         - 4         - 2           6065,50b         6065,712         709         + 3         + 2         + 1           6151,848         834         + 14         + 13         + 1           6322,700	5345,820	5346,002	991	+ 11	+ 11	0
5434,544       5434,729       740       — 11       — 13       + 2         5497,536       5497,723       735       — 12       — 17       + 5         5506,794       5506,981       000       — 19       — 18       — 1         5586,778       5586,968       991       — 23       — 20       — 3         5715,095       5715,289       308       — 19       — 19       0         5763,004       5763,200       218       — 18       — 18       0         5862,368       5862,567       582       — 15       — 15       0         5934,666       5934,868       881       — 13       — 11       — 2         5987,081       5987,284       290       — 6       — 7       + 1         6016,650       6016,855       861       — 6       — 4       — 2         6065,50b       6065,712       709       + 3       + 2       + 1         6151,639       6151,848       834       + 14       + 13       + 1         6322,700       6322,915       907       + 8       + 11       — 3         6335,346       6335,561       554       + 7       + 10       — 3 <td< td=""><td>5367,485</td><td>5367,667</td><td>669</td><td></td><td>0</td><td>- 2</td></td<>	5367,485	5367,667	669		0	- 2
$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	5409,800	5409,984	000	- 16	- 11	- 5
$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	5434,544	5434,729	740	- 11	- 13	+ 2
5586,778         5586,968         991         - 23         - 20         - 3           5715,095         5715,289         308         - 19         - 19         0           5763,004         5763,200         218         - 18         - 18         0           5862,368         5862,567         582         - 15         - 15         0           5934,666         5934,868         881         - 13         - 11         - 2           5987,081         5987,284         290         - 6         - 7         + 1           6016,650         6016,855         861         - 6         - 4         - 2           6065,50b         6065,712         709         + 3         + 2         + 1           6151,639         6151,848         834         + 14         + 13         + 1           6230,746         6230,958         943         + 15         + 15         0           6322,700         6322,915         907         + 8         + 11         - 3           6408,027         6408,245         233         + 12         + 5         + 7	5497,536	5497,723	735	- 12		+ 5
5715,095         5715,289         308         - 19         - 19         0           5763,004         5763,200         218         - 18         - 18         0           5862,368         5862,567         582         - 15         - 15         0           5934,666         5934,868         881         - 13         - 11         - 2           5987,081         5987,284         290         - 6         - 7         + 1           6016,650         6016,855         861         - 6         - 4         - 2           6065,506         6065,712         709         + 3         + 2         + 1           6151,639         6151,848         834         + 14         + 13         + 1           6230,746         6230,958         943         + 15         + 15         0           6322,700         6322,915         907         + 8         + 11         - 3           6335,346         6335,561         554         + 7         + 10         - 3           6408,027         6408,245         233         + 12         + 5         + 7	5506,794		000	- 19	- 18	<b>– 1</b>
5763,004         5763,200         218         - 18         - 18         0           5862,368         5862,567         582         - 15         0	5586,778	5586,968	991	- 23	- 20	- 3
5862,368         5862,567         582         - 15         - 15         0           5934,666         5934,868         881         - 13         - 11         - 2           5987,081         5987,284         290         - 6         - 7         + 1           6016,650         6016,855         861         - 6         - 4         - 2           6065,50b         6065,712         709         + 3         + 2         + 1           6151,639         6151,848         834         + 14         + 13         + 1           6230,746         6230,958         943         + 15         + 15         0           6322,700         6322,915         907         + 8         + 11         - 3           6335,346         6335,561         554         + 7         + 10         - 3           6408,027         6408,245         233         + 12         + 5         + 7	5715,095	5715,289	308	- 19	- 19	0
$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	5763,004	5763,200		- 18	- 18	0
5987,081     5987,284     290     - 6     - 7     + 1       6016,650     6016,855     861     - 6     - 4     - 2       6065,50b     6065,712     709     + 3     + 2     + 1       6151,639     6151,848     834     + 14     + 13     + 1       6230,746     6230,958     943     + 15     + 15     0       6322,700     6322,915     907     + 8     + 11     - 3       6335,346     6335,561     554     + 7     + 10     - 3       6408,027     6408,245     233     + 12     + 5     + 7	5862,368	5862,567	_	- 15	- 15	0
6016,650     6016,855     861     - 6     - 4     - 2       6065,50b     6065,712     709     + 3     + 2     + 1       6151,639     6151,848     834     + 14     + 13     + 1       6230,746     6230,958     943     + 15     + 15     0       6322,700     6322,915     907     + 8     + 11     - 3       6335,346     6335,561     554     + 7     + 10     - 3       6408,027     6408,245     233     + 12     + 5     + 7	5934,666	5934,868	881	- 13	- 11	- 2
6065,50b     6065,712     709     + 3     + 2     + 1       6151,639     6151,848     834     + 14     + 13     + 1       6230,746     6230,958     943     + 15     + 15     0       6322,700     6322,915     907     + 8     + 11     - 3       6335,346     6335,561     554     + 7     + 10     - 3       6408,027     6408,245     233     + 12     + 5     + 7	5987,081	5987,284	290	- 6	- 7	+ 1
6151,639     6151,848     834     + 14     + 13     + 1       6230,746     6230,958     943     + 15     + 15     0       6322,700     6322,915     907     + 8     + 11     - 3       6335,346     6335,561     554     + 7     + 10     - 3       6408,027     6408,245     233     + 12     + 5     + 7	6016,650	6016,855	861	- 6	- 4	- 2
6230,746     6230,958     943     + 15     + 15     0       6322,700     6322,915     907     + 8     + 11     - 3       6335,346     6335,561     554     + 7     + 10     - 3       6408,027     6408,245     233     + 12     + 5     + 7	6065,506	6065,712		+ 3	+ 2	+ 1
6322,700     6322,915     907     + 8     + 11     - 3       6335,346     6335,561     554     + 7     + 10     - 3       6408,027     6408,245     233     + 12     + 5     + 7	6151,639	6151,848	834	+ 14	+ 13	+ 1
6335,346 6335,561 554 + 7 + 10 - 3 6408,027 6408,245 233 + 12 + 5 + 7	6230,746	6 <b>2</b> 30,958	943	+ 15	+ 15	0
6408,027 6408,245 233 + 12 + 5 + 7	6322,700	6322,915	907	+ 8	+ 11	- 3
	6335,346	6335,561	554	+ 7	+ 10	- 3
6471,666   6471,886   885   + 1   + 1   0	6408,027	6408,245	233	+ 12	+ 5	+ 7
	6471,666	6471,886	885	+ 1	+ 1	0

gleich genau, so ergibt sich hieraus der mittlere (zufällige) Fehler einer Wellenlänge in beiden Messungsreihen zu

$$\pm 0,0025$$
 AE.

Die Summe aller C' - C in Tabelle VI ist Null, woraus folgt, daß die Kurve in Figur I genau richtig gezogen worden ist.

(17.) Wie man sieht, beziehen sich die in Tabelle VII gegebenen Korrektionen nur auf die von Fabry und Perot bearbeitete Strecke des Sonnenspektrums von  $\lambda$  4600 bis  $\lambda$  6490, und es tritt nunmehr das Bedürfnis ein, einerseits auch für die übrigen Teile der PT die Werte der C zu bestimmen und andererseits für die MSt eine ähnliche Korrektionstabelle zu schaffen.

Tabelle VII.

Korrektionen C der PT von 1 4600 bis 1 6490.

(Einheit 0,001 AE.)

λ	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
46	- 8	- 8	- 8	- 7	- 7	- 7	- 7	7	- 7	- 6
47	- 6	- 6	- 6	- 5	- 5	- 5	- 5	- 4	- 4	- 4
48	- 4	- 3	- 3	- 2	- 2	- 2	- I	- I	- I	o
49	O	+ 1	+ 1	+ 1	+ 2	+ 2	+ 3	+ 3	+ 4	+ 4
50	+ 5	+ 6	+ 6	+ 7	+ 8	+ 8	+ 9	+ 10	+ 10	+ 11
51	+ 12	+ 13	+ 13	+ 14	+ 15	+ 16	+ 16	+ 17	+ 18	+ 18
52	+ 19	+ 20	+ 20	+ 2 I	+ 21	+ 21	+ 21	+ 21	+ 21	+ 20
53	+ 20	+ 19	+ 18	+ 16	+ 13	+ 9	+ 4	<b>–</b> I	- 5	- 7
54	- 9	- 11	- 12	- 13	- 14	- 15	- 15	- 16	- 16	- 17
55	- 18	- 18	- 19	- 19	19	- 20	- 20	- 20	20	- 20
56	- 20	- 20	- 20	- 20	- 20	- 20	- 20	- 20	- 20	- 20
57	- 19	- 19	- 19	- 19	- 19	- 19	- 18	- 18	- 18	- 18
58	- 17	- 17	- 17	- i6	- 16	- 16	- 15	- 15	- 14	- 14
59	- 13	- 13	- 12	<b>— I2</b>	- 11	- 10	- 9	- 9	- 8	- 7
60	- 6	- 5	- 4	- 2	<b>–</b> 1	0	1 +	+ 3	+ 4	+ 5
61	+ 7	+ 8	+ 9	+ 10	+ 11	+ 12	+ 13	+ 14	+ 14	+ 15
62	+ 15	+ 15	+ 15	+ 15	+ 15	+ 14	+ 14	+ 14	+ 13	+ 13
63	+ 12	+ 11	+ 11	+ 10	+ 10	+ 9	+ 9	+ 8	+ 7	+ 7
64	+ 6	+ 5	+ 4	+ 4	+ 3	+ 3	+ 2	+ 1	+ 1	(

Was zunächst die Bestimmung der C für andere Teile des Sonnenspektrums anbelangt, so habe ich den Versuch gemacht, die von Rowland selbst benutzten Aufnahmen durch eine neue Reduktion hierfür zu verwerten. In allen Fällen, wo ein Teil des Sonnenspektrums, der in den Bereich der Tabelle VII fällt, in Koinzidenz

mit irgend einer anderen Strecke des Sonnenspektrums photographiert wurde, kann man durch Anbringung der Korrektionen aus Tabelle VII auch die Werte der C für die betreffende andere Stelle des Spektrums ermitteln. Leider zeigte es sich, daß das zu diesem Zwecke verfügbare Material durchaus unzureichend war, da aus dem oben besprochenen Grunde alle Messungen ausgeschieden werden mußten, bei welchen die Wellenlängen des Sonnenspektrums aus der Koinzidenz mit einem Metallspektrum anderer Ordnung abgeleitet waren. Aus den wenigen brauchbaren Koinzidenzen zwischen zwei Teilen des Sonnenspektrums konnte ich mit nur sehr geringer Sicherheit die in Tabelle VIII zusammengestellten Werte der Korrektion C ableiten.

Tabelle VIII.

λ	С
3500	- 0,004 AE
3600	<b>– 2</b>
3700	+ 2
3800	+ 7
3900	+ 4
4000	<b>– 2</b>
4100	- 7

Auf dieser Strecke scheinen die Korrektionen also unter 0,01 AE zu bleiben. Verhältnismäßig sicher ist nur die Strecke von  $\lambda$  3890 bis  $\lambda$  3990 bestimmt, da hier für jede Linie bis zu 7 Aufnahmen in zwei verschiedenen Ordnungen vorliegen. Beträchtlichere Werte scheint C in der Gegend von  $\lambda$  4300 zu erreichen, allein es liegen für diese Stelle, ebenso wie für die anderen Teile des Spektrums nur so wenige Messungen vor, daß es unmöglich ist, auf Grund der Rowlandschen Beobachtungen einen auch nur einigermaßen sicheren Wert von C abzuleiten.

(18.) Es ergibt sich somit die Notwendigkeit, zur Ermittelung der Korrektionen der Rowlandschen Wellenlängen neue Beobachtungen anzustellen, und da mir selbst vorläufig die zur Ausführung solcher fundamentalen Messungen nötigen Hilfsmittel nicht zur Verfügung stehen, so möchte ich hierdurch anderen Stellen die Anregung zur Ausführung dieser Untersuchungen geben. Wegen der großen Bedeutung, welche die Schaffung eines möglichst sicheren und fehlerfreien Fundamentalsystems für alle Spektraluntersuchungen

hat, ist es erwünscht, daß diese Arbeiten nicht nur von einer Seite, sondern unabhängig voneinander von möglichst vielen Seiten ausgeführt werden.

Es sind drei verschiedene Aufgaben zu lösen, die sich gegenseitig ergänzen und kontrollieren: Erstens sind die Korrektionen C für alle Teile der PT, also für das ganze Sonnenspektrum zu bestimmen; zweitens ist durch Aufnahmen, die das Sonnenspektrum und daneben das Bogenspektrum des Eisens enthalten, der Betrag der Verschiebung der Eisenlinien im Sonnenspektrum genau zu ermitteln, und drittens ist eine das ganze Spektrum umfassende Tabelle von Normallinien aus dem Bogenspektrum des Eisens, streng auf das korrigierte Rowlandsche System bezogen, aufzustellen.

- (19.) Führt man zur Ermittlung der Korrektionen  $\mathcal{C}$  absolute Messungen nach der Interferenzmethode von Fabry und Perot oder auf eine andere Art aus, so erhält man außer den  $\mathcal{C}$  stets noch eine Neubestimmung des Reduktionsfaktors  $F_0$ . Es genügt aber, zur Bestimmung der  $\mathcal{C}$  nur relative Messungen im Sonnenspektrum, etwa durch Koinzidenzbeobachtungen mit einem großen Konkavgitter, anzustellen.
- (20.) Zur Ermittlung der Verschiebung der Linien des Sonnenspektrums gegenüber den Bogenlinien hat Jewell<sup>1</sup>) schon eine sehr wertvolle Messungsreihe geliefert, die das Eisenspektrum von λ 3424 bis 2 4495 umfaßt und sich auch auf die Linien zahlreicher anderer Elemente erstreckt. Derartige Messungen sind zu wiederholen und auf alle Gebiete des Spektrums auszudehnen. Gerade die Bestimmung dieser Differenzen, die ich im Sinne "Sonnenspektrum minus Bogenspektrum" mit D bezeichnen will, ist augenblicklich für die Astrophysik ein dringendes Bedürfnis. Nicht allein, daß durch ein eingehendes Studium dieser Verschiebungen wichtige Schlüsse über die Verteilung des Drucks und das Vorkommen der Metalldämpfe in verschiedenen Höhen der Sonnenatmosphäre ermöglicht werden, sondern auch für die Bestimmung der radialen Fixsternbewegungen ist die genaue Ermittelung von D von grundlegender Bedeutung. Denn für alle Sterne vom zweiten Typus, die sich ja gerade wegen der großen Schärfe ihrer Spektrallinien vorzugsweise zu genauen Geschwindigkeitsmessungen eignen, wird man wohl noch für lange Zeit die zuverlässigsten Wellenlängen dem Sonnenspektrum entnehmen müssen, da man annehmen darf, daß in den Atmosphären jener Sterne ähnliche Verhältnisse herrschen, wie auf der Sonne, Verwendet

<sup>1)</sup> l. c. S. 109.

man dann bei der Berechnung der Geschwindigkeit eines solchen Sterns für das Vergleichsspektrum die im Laboratorium bestimmten und an Rowlands MSt angeschlossenen Wellenlängen, also etwa die Eisennormalen von Kayser, so geht der volle Betrag von D, den ja Rowland durch die empirischen Korrektionen fortgeschafft hatte, verfälschend in die Geschwindigkeit ein. Nimmt man an, daß D in der bei Sternen vom weiten Typus hauptsächlich in Frage kommenden Gegend des Spektrums bei  $\lambda$  4400 den Betrag von  $\pm$ 0,015 AE habe, so wird jede Geschwindigkeit etwa um 1 km zu groß gefunden. Völlig denselben Fehler würde man aber auch begehen, wenn man für Stern- und Vergleichsspektrum dieselben Wellenlängen verwenden würde, wie es ja z. B. immer bei der Anwendung der Methode der Koinzidenzmessungen der Fall ist.

(21.) Die erwähnte Messungsreihe von Jewell ist die einzige, welche streng auf das System der PT bezogene Wellenlängen des Tabelle IX.

Jewell	λ ·	k	Jewell	K'	k			
3424.444	,430	+ 14	3815,988	,987	+ 1			
3440,761	762	- I	3820,568	573	- 5			
3441,145	138	+ 7	3824,584	591	- 7			
3445.308	301	+ 7	3826,025	028	- 3			
3490,722	721	+ 1	3827,969	967	+ 2			
3497,990	989	+ 1	3856,515	515	0			
3536,704	694	+ 10	3860,052	054	<b>– 2</b>			
3581,338	348	- 10	3886,415	426	- 11			
3617,934	944	- 10	3928,059	073	- 14			
3618,912	918	- 6	4022,022	029	- 7			
3622,155	158	- 3	4045,964	978	- 14			
3647,983	997	- 14	4062,597	605	- 8			
3687,597	609	- 12	4063,751	755	- 4			
3705,704	714	- 10	407 1,898	901	- 3			
3720,075	083	- 8	4199,263	256	+ 7			
3724,519	527	- 8	4202,194	195	- 1			
3731,084	102	- 18	4222,396	387	+ 9			
3735,005	016	- 11	4271,917	933	- 16			
3737,270	278	<b>– 8</b>	4325,921	941	- 20			
3745,691	710	- 19	4352,900	910	- 10			
3748,406	409	- 3	4369,937	954	- 17			
3749,628	634	- 6	4376,097	104	- 7			
3758,376	381	- 5	4383,705	724	- 17			
3763,932	940	- 8	4404,911	929	- 18			
3767,336	339	- 3 .	4415,286	301	- 15			
3788,023	031	- 8	4447,886	907	- 21			
3795,144	149	<b>–</b> 5	4494,749	755	- 6			

Eisenspektrums gibt, und ich habe sie daher benutzt, um daraus wenigstens vorläufige Werte der Korrektionen abzuleiten, welche an Kaysers Normalen anzubringen sind, um sie ebenfalls mit den PT vergleichbar zu machen. Die Vergleichung der beiden Beobachtern gemeinsamen Linien ist in Tabelle IX enthalten.

Die in der dritten Kolumne gegebenen Differenzen k = Jewell - K zeigen zwischen den einzelnen Linien noch ziemlich große Sprünge, welche hauptsächlich von zufälligen Messungsfehlern Jewells herrühren. Ich habe diese Zahlen graphisch ausgeglichen und so die in Tabelle X aufgeführten Werte der Korrektion k erhalten.

Tabelle X.

Zur Reduktion von Kaysers Eisennormalen auf das System der PT.

(Einheit 0,001 AE.)

		<u> </u>	···	
	λ	k	2	k
3	400	+ 9	3950	- 11
3	450	+ 6	4000	- 10
3	500	+ 2	4050	- 7
3	550	- 3	4100	- 4
3	600	- 7	4150	- I
3	650	- 10	4200	o
3	700	- 11	4250	- 2
3	750	- 8	4300	- 7
3	800	- 5	4350	- 13
3	850	- 6	4400	- 16
3	900	<b>-</b> 9	4450	- 14
3	950	- 11	4500	- 10

(22.) Was endlich die Aufstellung einer Tafel von streng auf das korrigierte Rowlandsche System bezogenen Normallinien aus dem Bogenspektrum des Eisens, die als Grundlage für alle Messungen im Laboratorium dienen soll, anbelangt, so kann dieselbe auf zwei verschiedenen Wegen hergestellt werden. Man kann erstens ausgehen von der oben (16.) gegebenen Relation

$$\lambda = F_0 \times (F. \text{ und } P.),$$

d. h. man reduziert die von Fabry und Perot gemessenen Wellenlängen des Eisenspektrums durch Multiplikation mit dem aus ihren Messungen im Sonnenspektrum gefundenen Werte  $F_0=1,0000340$  auf das Rowlandsche System und schließt an diese dann Linien in allen anderen Teilen des Eisenspektrums nach der Koinzidenzmethode an. Statt der Eisenlinien von Fabry und Perot kann

man auch die anderen von diesen Beobachtern, sowie von Michelson und von Hamy nach der Interferenzmethode bestimmten Metalllinien benutzen, deren auf Rowlands System reduzierte Wellenlängen ich in Tabelle XI zusammengestellt habe.

Tabelle XI.

λ	Element	Beobachter	λ	Element	Beobachter
4358,491	Hg	F. u. P.	5460,9281	Hg	F. u. P.
4662,5117	Cd	H.	5465,675	Ag	,,
4680,297	Zn	F. u. P.	5506,970	Fe	,,
4722,325	Zn	,,	5586,965	Fe	••
4736,946	Fe	,,	5615,848	Fe	,,
4800,0739	Cd	M.	5763,219	Fe	,,
4810,699	Zn	F. u. P.	5769,7946	Hg	,,
4859,928	Fe	,,	5782,287	Cu	,,
5002,057	Fe	,,	5782,356	Cu	,,
5083,518	Fe	,,	5790,8562	Hg	,,
5085,9969	Cd	M.	5890,165	Na	,,
5086,0754	Cd	Н.	5896,132	Na	,,
5105,717	Cu	F. u. P.	6065,695	Fe	,,
5153,426	Cu	,,	6230,945	Fe	,,
5154,8363	Cd	н.	6325,3853	Cd	H.
5209,258	Ag	F. u. P.	6362,561	Zn	F. u. P.
5218,379	Cu	,,	6438,6911	Cd	M.
5233,132	Fe	,,	6495,213	Fe	F. u. P.
5302,501	Fe	,,	6708,074	Li !	,,
5434,710	Fe	. ,,			••

Zu diesem Verzeichnis von Normallinien ist noch folgendes zu bemerken. Rowlands System gibt die Wellenlängen in Lust von 760 mm Druck und  $+20^{\circ}$  C., während sich Michelsons Kadmiumnormalen auf Lust von 760 mm Druck und  $+15^{\circ}$  C. beziehen. Vor der Vergleichung mit den PT hätten daher Fabry und Perot eigentlich erst ihre Wellenlängen auf  $+20^{\circ}$  reduzieren müssen. Nun ist aber diese Reduktion für die Strecke von  $\lambda$  4000 bis  $\lambda$  7000 genau der Wellenlänge proportional; es ist nämlich innerhalb dieser Strecke

$$\lambda_{20} = 1,0000047 \lambda_{15}$$

Dieser Übertragungssaktor ist in den von Fabry und Perot berechneten Werten von F, also auch in  $F_0$  mit enthalten, und durch Multiplikation mit  $F_0$  sind die Wellenlängen daher gleichzeitig auf  $+20^{\circ}$  reduziert worden. Die Werte  $\lambda$  in Tabelle XI sind

mithin streng auf das korrigierte Rowlandsche System (PT+C) bezogen. Der wahre, nur von der absoluten Messung, resp. Maßstabvergleichung abhängige Übertragungsfaktor ist daher

$$\frac{1,0000340}{1,0000047} = 1,0000293.$$

Die große Differenz zwischen den von Michelson und von Hamy bestimmten Wellenlängen der Kadmiumlinie  $\lambda$  5086 erklärt sich möglicherweise durch die etwas verschiedene Natur der von beiden Beobachtern benutzten Lichtquellen; man vergleiche hierüber die Aufsätze von Fabry und Perot¹), Hamy²) und Bell³). Bei der großen Bedeutung, welche diese Zahlen für den Aufbau eines neuen fundamentalen Wellenlängensystems haben, ist es jedoch notwendig, daß die Werte der Tabelle XI durch unabhängige Messungsreihen von verschiedenen Seiten völlig sicher gestellt werden.

(23.) Ein zweiter Weg zur Außtellung eines genau auf Rowlands korrigiertes System bezogenen Verzeichnisses von Eisennormalen ist folgender. Man stellt zunächst gänzlich unbekümmert um die absoluten Wellenlängen ein vollkommen korrektes System relativer Wellenlängen ( $\lambda$ ) des Eisens entweder durch Interferenzmessungen oder mittels eines großen Konkavgitters durch Koinzidenzen her. Die Wellenlängen derselben Linien im P T-System erhält man durch die oben (20.) besprochenen Verschiebungsmessungen im Sonnenspektrum. Durch Division der beiden so für jede Linie gefundenen Wellenlängen erhält man F und daraus durch Mittelbildung wieder den Reduktionsfaktor  $F_0$ , durch den die gemessenen Wellenlängen der Eisenlinien auf Rowland übertragen werden. Die Reduktion erfolgt also hierbei nach den Formeln

$$F_0 = \frac{1}{n} \sum \frac{PT - D}{\lambda'},$$

wo n die Anzahl der gemessenen Linien ist,

$$\lambda = F_0 \lambda'$$
.

(24.) Zur besseren Übersicht will ich die hier gebrauchten Bezeichnungen und die zwischen ihnen bestehenden Beziehungen nochmals kurz zusammenstellen:

Das jetzt vorliegende wahre Rowlandsche System ist repräsen-

<sup>1)</sup> Compt. rend. 130. S. 653. 1900; Astrophys. Journ. 16. S. 36. 1902.

<sup>2)</sup> Compt. rend. 130. S. 700. 1900.

<sup>3)</sup> Astrophys. Journ. 15. S. 157. 1902.

tiert durch die Wellenlängen PT der Preliminary Table of Solar Spektrum Wave-Lengths.

Die PT enthalten langsam fortschreitende Ungleichformigkeiten, zu deren Beseitigung die Korrektionen C anzubringen sind; die Wellenlänge einer Linie des Sonnenspektrums im korrigierten Rowlandschen System ist also

$$\lambda_{\odot} = P T + C. \tag{a}$$

Rowlands Standards aus dem Bogenspektrum MSt sind durch Anbringung empirischer Korrektionen in unkontrollierbarer Weise systematisch verfälscht und daher als Grundlage für genaue Messungen nicht zu brauchen. Das an die MSt genau angeschlossene System der Eisennormalen K von Kayser muß daher, um es mit den PT vergleichbar zu machen, die Korrektion k erhalten, und die Wellenlänge einer Eisenlinie im korrigierten Rowlandschen System ist somit

$$\lambda_M = K + k + C. \tag{b}$$

Zwischen λ<sub>⊙</sub> und λ<sub>M</sub> besteht die Beziehung

$$\lambda_{\odot} - \lambda_{M} = D, \qquad (c)$$

wobei zu beachten ist, daß D von Linie zu Linie sprungweise seinen Betrag ändern kann, also nicht wie C und k interpolierbar ist.

Aus Gleichung (a) und (c) folgt:

$$PT-D=\lambda_{M}-C. (d)$$

Die von Jewell publizierten Wellenlängen von Metallinien geben die Werte P T - D, sind also, um die richtigen Wellenlängen zu liefern, nach (d) noch um + C zu korrigieren:

$$\lambda_{M} = (\text{Jewell}) + C.$$
 (e)

Aus (b) und (e) folgte zur Bestimmung von k:

$$k = (\text{Jewell}) - K.$$
 (f)

Sind  $\lambda'$  vollkommen korrekte *relative* Wellenlängen, so hat man entweder, wenn sich diese  $\lambda'$  auf das Sonnenspektrum beziehen:

$$F_{0} = \frac{1}{n} \sum_{\lambda \odot'} \frac{PT}{\lambda \odot'}$$

$$\lambda_{\odot} = F_{0} \lambda_{\odot'}, \tag{g}$$

woraus dann nach (a) die Werte der C folgen, oder, wenn sich die  $\lambda'$  auf Metallinien beziehen:

$$F_0 = \frac{1}{n} \sum \frac{PT - D}{\lambda_M}$$

$$\lambda_M = F_0 \lambda_M',$$
(h)

woraus man die C nach (d) erhält.

Waren unter (g) und (h) die  $\lambda'$  nur durch relative Messungen gewonnen, so haben die Zahlen  $F_0$  weiter keine allgemeine Bedeutung; waren dagegen die  $\lambda'$ , wie z. B. in dem System von Michelson, resp. Fabry und Perot, durch absolute Messungen bestimmt, so ist  $\frac{1}{F_0}$  der Faktor zur Übertragung des korrigierten Rowlandschen Systems auf das absolute Metersystem; es ist also dann

$$\lambda_{abs} = \frac{\lambda}{F_0}$$
. (i)

Nach Michelsons Bestimmung hat  $F_0$ , wenn die Wellenlangen zuvor auf gleiche Lufttemperatur reduziert werden, den Wert

$$F_0 = 1,0000293.$$

Von dieser Übertragung wird man jedoch nur in den ganz vereinzelten Fällen Gebrauch machen, wo die absoluten Werte der Wellenlängen gebraucht werden. Für die meisten Untersuchungen, speziell auch für die Astrophysik, genügt die Benutzung der korrekten Wellenlängen  $\lambda$ , die sich aus sämtlichen bis jetzt an das Rowlandsche System angeschlossenen Beobachtungsreihen durch Anbringung der kleinen Korrektionen C, D und k mit Leichtigkeit ableiten lassen.

Potsdam, Astrophys. Observatorium, Juni 1903.

(Eingegangen am 18. Juli 1903.)

# Neuere Arbeiten über Funkenspektren. 1) I.

Von H. Konen.

### I. Wellenlängenbestimmungen.

Trotz der zahlreichen und zum Teil vortrefflichen Arbeiten über Funkenspektra fehlte es bisher an einem einheitlichen und vollständigen Katalog der Funkenlinien. Seit 7 Jahren sind Exner und Haschek bemüht, diese Lücke auszufüllen. Nunmehr liegt das Ergebnis ihrer Arbeit vor unter dem Titel: Wellenlängentabellen für spektralanalytische Untersuchungen auf Grund der ultravioletten Funkenspektren der Elemente, 2 Teile, Leipzig und Wien, Franz Deuticke, 1912, 83 + 269 S.

<sup>1)</sup> Der Bericht setzt ein mit der nach Bd. II des Handbuches der Spektroskopie von H. Kayser erschienenen Literatur.

Das Werk bringt die Wellenlängen der Funkenspektra fast aller Elemente in dem Bereiche 2000 bis 4700, ein ungeheures Material, das teils durch Verwendung früherer Messungen der Verfasser, zum größten Teile aber durch Neumessungen gewonnen ist. Im ersten Teile ist eine Einleitung und eine Tabelle gegeben, in der einerseits die Wellenlängen der Hauptlinien der Elemente in alphabetischer Reihenfolge, andererseits die Wellenlängen aller Linien in steigender Größe angeordnet sind. Im zweiten Teile folgen die vollständigen Spektra aller Elemente.

Zur Erzeugung ihrer Spektren bedienten sich die Verfasser eines Hochspannungstransformators, der ihnen wegen der großen Zahl der Stromwechsel und der Verwendbarkeit bedeutender Stromstärken günstiger erschien. Es wurden 80 Wechsel, 100 Volt Betriebsspannung, 12 bis 15 Amp. benutzt, auf 10000 Volt transformiert und eine Kapazität von etwa 750 m parallel geschaltet.

Außer einer bedeutenden Verschiebung durch "Funkendruck" und geringfügigen Verschiedenheiten der Intensität glauben die Verf. keinen Unterschied gegen die Entladungen eines Induktoriums konstatieren zu können und auch dies nur bei linienarmen Elementen, während die Differenzen gegen die Bogenspektra groß seien. Auf die Frage nach der Größe der Druckverschiebungen werden wir noch weiterhin zurückzukommen haben. Was die übrigen Punkte betrifft, so muß man jedenfalls, wie eine Reihe unten referierte Arbeiten zeigen, bei der Vergleichung von Funkenspektren die größte Vorsicht anwenden, wenn sie unter verschiedenen Bedingungen erhalten sind. Es ist nicht ausgeschlossen, daß ein Induktorium durchaus anders wirkt, wie ein Transformator, und auch die Tabelle der Verf. zeigt vielleicht Spuren solcher Differenzen. So ist es auffällig, daß bei Atmosphärendruck in Wasserstoff keine Linien erhalten wurden, während bekanntlich der Versuch mit einem Induktorium leicht gelingt. Ebenso traten zwar in einer Cl-Atmosphäre einige Linien auf, in I dagegen keine u. s. w.

Die Substanzen wurden entweder in fester Form direkt als Elektroden verwendet, oder auf Kohlespitzen in den Funken eingeführt. Zur Aufnahme diente ein Rowlandsches Konkavgitter von 15 englischen Fuß Krümmungsradius und 20000 Linien pro Inch; das Spektrum wurde in der ersten Ordnung stückweise auf 5 nicht gebogenen Platten aufgenommen. Als Vergleichsspektrum diente der Eisenbogen. Die Expositionszeit betrug im Maximum 2 Minuten. Endlich geschah die Ausmessung in der bekannten Weise, daß das auszumessende Spektrum zusammen mit dem Vergleichsspektrum auf einen Schirm mit fester Skala projiziert wurde. Die Dimensionen waren so gewählt, daß einer A.E. auf dem Schirm 1 cm entsprach, während auf der Platte 1 A.E. 0,372 mm umfaßte. Nun wurden die Wellenlängen direkt abgelesen und an Hand des Vergleichsspektrums korrigiert. Das Gesichtsfeld umfaßte 250 A.E. Davon wurden jedoch nur die mittleren 100 A.E. benutzt. Mit Hilfe dieser Methode gelang es den Verf., die gesamte Arbeit in 18 Monaten zu erledigen.

In der Tat liegen die Vorteile des Verfahrens auf der Hand: Zeitersparnis, Bequemlichkeit, Übersicht über das Spektrum, Erkennung von

Verunreinigung, Erleichterung des Mappierens, Vermeidung der sonst naheliegenden Versehen in den Standardlinien u. s. w., alles dies sind unbestreitbare Vorzüge. Dagegen gehen die Ansichten über die auf diesem Wege zu erreichende Genauigkeit auseinander. Eder und Valenta, 1) sowie Kayser haben zuerst Bedenken geäußert. Letzterer (Handbuch der Spektroskopie, Bd. I, S. 729) bezweifelt, daß man nach dem von Exner und Haschek angewendeten Verfahren die Leistungsfähigkeit der Gitter ausnutze, daß man die Vergleichslinien genügend ausgleichen könne und daß man gegen Bildverzerrungen und gegen Verschiebungen der Skala geschützt sei. Die Verf. dagegen sind der Ansicht, daß ihre Methode der Ausmessung mit dem Komparator überlegen sei, und daß es ihnen gelinge, durchweg mit einer einzigen Ablesung eine Genauigkeit bis auf 0,015 A.E. zu erreichen. Zum Beweise vergleichen sie die Ergebnisse mehrmaliger Ablesungen sowohl unter sich, wie auch mit Zahlen, die von Kayser und von Rowland angegeben wurden, endlich auch die von verschiedenen Beobachtern erreichte mittlere Genauigkeit und finden durchweg die obige Grenze eingehalten. wichtigsten dürfte wohl der direkte Vergleich der Zahlen der Tabelle mit denjenigen anderer Beobachter sein. Er ist für das Platinspektrum vorgenommen. Als Mittelwert der Differenzen gegen Rowland ergibt sich 0,015 A.E., gegen Kayser 0,014 A.E., während die Abweichungen der beiden letzteren unter sich 0,010 A.E. betragen. Auch wurde ein Spektrum nach beiden Methoden, mit Komparator sowohl, wie mit Projektion, aufgenommen und gute Übereinstimmung konstatiert. Es läßt sich nicht leugnen, daß alle diese Zahlen sehr überzeugend aussehen. Dennoch gestattet ein solcher Durchschnittswert der Differenzen nur einen teilweisen Einblick und man wird vorsichtigerweise die Resultate zahlreicherer Vergleichungen abwarten, ehe man der einen oder anderen Methode den Vorzug gibt. Einiges Material liegt bereits vor. besondere hat Hasselberg<sup>2</sup>) bei Gelegenheit seiner Untersuchung des Molybdänspektrums eine Vergleichung zwischen seinen Werten und denjenigen Exners und Hascheks vorgenommen und abgesehen von einigen gänzlich ausfallenden Werten sowie nach Anbringung einer persönlichen Korrektur eine mittlere Genauigkeit von 0,027 A.E. bei Exner und Haschek gefunden. Dies Urteil eines so erfahrenen Beobachters fällt gewiß sehr zu gunsten der auch von Kostersitz<sup>3</sup>) beschriebenen Methode in die Wagschale.

Indes gelangt Kayser<sup>4</sup>) zu einem durchaus abweichenden Ergebnis.

<sup>1)</sup> J. M. Eder und E. Valenta, Die Spektren von Kupfer, Gold und Silber. Denkschrift. Wien. Akad. math.-nat. Kl. 1896. S. 197. Anm.

<sup>2)</sup> B. Hasselberg, Untersuchungen über die Spektra der Metalle im elektrischen Flammenbogen, VI. Spektrum des Molybdäns. Sv. Vetensk. Akad. Handl. 36. Nr. 2. 1902; Astrophys. J. 16. S. 300—319. 1902; 16. S. 20—48. 1903.

<sup>3)</sup> K. Kostersitz, On a new objective method for the measurement of spektro-grams. Astrophys. J. 16. S. 262-264. 1903.

<sup>4)</sup> H. Kayser, Die Bogenspektren von Yttrium und Ytterbium. Abh. Berl. Akad. 1903. II. 18 S.

Er vergleicht die Bogenspektra von Y und Yb mit den von Exner und Haschek gemessenen Funkenlinien und findet, neben einer großen Verschiedenheit der Spektren im ganzen, eine Übereinstimmung rücksichtlich der Anwesenheit der stärksten Linien. Dabei schwanken jedoch die Differenzen der gemessenen Wellenlängen zwischen +0,1 und -0,1 A.E. bei Y; zwischen +0,04 und -0,04 bei Yb, sind also wesentlich größer, als Exner und Haschek annehmen. Allein gegen alle Schlüsse aus diesen Vergleichen wird man einwenden müssen, daß sie, wofern man Exner und Haschek folgt, überhaupt unzulässig seien.

Die Vers. finden nämlich bei wiederholter Messung erhebliche, bis zu 0,02 A.E. steigende Differenzen, die sie auf Rechnung des Funkendruckes und der variablen Dampsdichte setzen und nach Art der zuerst von Humphreys und Mohler entdeckten Druckverschiebung erklären wollen. Es wird dabei an die früheren Arbeiten von Haschek angeknüpst. 1) Man könnte somit alle etwa zwischen Funkenspektren und Bogenspektren beobachteten Differenzen auf Rechnung solcher Druckverschiebungen setzen.

Ob diesen Verschiebungen aber Realität zukommt, ist eine andere Sache. Die Frage ist eine strittige und wird uns noch weiterhin begegnen.

Endlich machen die Verf. eine etwas wunderliche Anwendung ihrer Messungen, indem sie die gemessenen Linien der Zahl nach zusammenstellen und in einer dem natürlichen System entsprechenden Weise anordnen. Sie finden dabei, daß die Linienzahl eine periodische Funktion des Atomgewichtes sei. Man sieht nicht recht ein, wie es möglich sei, aus der in einem so beschränkten Bereich gemessenen Zahl von zum Teil nicht einmal sicher konstatierten Linien derartige Schlüsse zu ziehen. So figurieren H, S, Fl mit der Linienzahl o, U mit der Zahl 5370 in der Tabelle, was doch offenbar durchaus willkürlich ist.

Über die Einrichtung der Tabelle mögen noch einige Angaben gemacht sein. Zu den einzelnen Elementen werden die Herkunft des Materials, einige neuere Literatur und die aufgefundenen Verunreinigungen angegeben, zu den einzelnen Linien kurze Charakter- und Intensitätsbezeichnungen. Die letzteren steigen bis 1000. Die Angabe solcher Zahlen hat sich ja in der letzten Zeit eingebürgert, allein der Ref. vermag sich nicht sehr dafür zu begeistern. Das was Kayser²) über Schätzungen bis zur Intensität 100 sagt, gilt hier, wenn mit 10 multipliziert. Jedenfalls wird der Schein einer genauen Intensitätsmessung erweckt, während es mit der Messung photographisch fixierter Intensitäten bekanntlich sehr traurig steht. Auch die Literaturangaben sind selbst in Bezug auf die neueste Literatur keineswegs vollständig. Schließlich sind einzelne Angaben nicht recht verständlich. So werden z. B. vom Cy die Wellenlängen 3883,50; 3871,54; 3861,84 in der Tabelle der Linienspektra aufgeführt. Anscheinend sind die Kanten der Banden bei

<sup>1)</sup> Man vergl. dazu Kayser, Spektroskopie. Bd. II. S. 308-309 und S. 367, sowie weiter unten.

<sup>2)</sup> Kayser, Spektroskopie. Bd. I. S. XXII.

3883 gemeint, während doch sonst Banden ausgeschlossen sind 1) und die vierte Kante bei 3855 fehlt. Außerdem fehlt Cy in der Haupttabelle. (Man vergleiche ferner H, Na u. a.)

Doch das sind schließlich Kleinigkeiten, wie denn der Wert der Wellenlängentabellen keineswegs mit den gemachten Ausstellungen bestritten werden soll. Die Hauptsache dürfte sein, daß zunächst einmal die Arbeit gemacht ist, und als solche erste Zusammenfassung wird das Werk der Verf. jedem praktischen Spektroskopiker unentbehrlich sein.

Neben der Tabelle von Exner und Haschek haben wir noch eine zweite umfangreiche Publikation über Wellenlängen von Funkenspektren zu verzeichnen. Es ist

O. Lohse, Funkenspektra einiger Metalle. Publ. Astrophys. Observ. Potsdam 12, 3, Nr. 41, S. 111—291 (1902).

Dieselbe umfaßt die Funkenspektra der folgenden Metalle:

Ti	3370	bi <b>s</b>	4000	Ir	3360	bis	3970
Va	3380	,,	4010	Bi	3400	,,	3860
Cr	3370	"	4010	Pb	3440	,,	4020
Mn	3440	,,	4020	U ,	338o	,,	4310
Fe	3370	,,	4460	Zr	3440	,,	4710
$N_i$	3370	,,	3860	La	3380	,,	5670
Co	3370	,,	3970	Ce	3520	,,	4670
Mo	3370	,,	<b>3</b> 990	Cerit	3420	,,	4010
Pd	3370	,,	3970	Th	3410	,,	4020
Wo	<b>3</b> 380	,,	4010	Di	3420	,,	5690

Der Verf., der zuerst mit einem Flüssigkeitsprisma arbeitete, dabei aber, wie schon andere vor ihm, die Nachteile der Abhängigkeit solcher Prismen von kleinen Temperaturdifferenzen erfuhr, benutzte diesmal ein Rowlandsches Konkavgitter. Er war in der angenehmen Lage, drei Gitter von 6 resp. 5 Fuß Krümmungsradius zur Verfügung zu haben, deren Aufstellung und Verwendung ausführlich beschrieben wird, ebenso wie die Gitter selbst, ohne daß über wesentliche Neuerungen zu berichten wäre. Bemerkenswert ist, daß der Verf. das eine dieser Gitter, ähnlich wie es früher von Runge und Paschen<sup>2</sup>) geschehen ist, in Verbindung mit einem Kollimatorrohre verwendete, um vorhandene Montierungsstücke benutzen zu können. Das Verfahren hat bekanntlich den Vorteil, größere Intensität zu liefern, auf der anderen Seite aber den sehr großen Nachteil, wieder Linsen in das System einzuführen, und ist daher auf Ausnahmefälle, wie den vorliegenden, beschränkt. Weiterhin wurde die Funkenstrecke mit einem Induktorium betrieben, das 5 Amp. bei 20 Volt erhielt. Über die verwandte Kapazität und über die gelegentlich (z. B. bei U) eingeschaltete Selbstinduktion fehlen genauere Zahlenangaben. Eine Elektrode bestand aus Eisen, dessen Linien somit in einwandfreier Weise in alle Spektra als Vergleichslinien eingingen. Es wäre von Interesse, zu erfahren, wie sich unter diesen

<sup>1)</sup> Mit zwei Ausnahmen: Bd. II. S. 66 und S. 256.

<sup>2)</sup> Literatur: Kayser, Spektroskopie. Bd. I. S. 482.

Umständen die Intensität der Linien der beiden Metalle, sowie ihre Verteilung innerhalb der Funkenbahn gestaltet. Doch scheinen genauere Beobachtungen hierüber noch nicht vorzuliegen. 1) Der Verf. beschränkt sich auf gelegentliche Bemerkungen (z. B. bei Co, Ti.)

Endlich ist die benutzte Teilmaschine, deren Schraube sorgfältig untersucht wurde, sowie das Verfahren bei der Ausmessung genau beschrieben. Namentlich ist auch auf die Intensitätsbezeichnung und auf die Ausmerzung von Geistern großer Wert gelegt.

Zur Beurteilung der Genauigkeit der Zahlenangaben hat der Verschebt das von anderen Beobachtern gegebene Material zusammengestellt, soweit es bei der Absassung der Tabelle vorlag. Insbesondere ist der Vergleich der Messungen für 164 Va-Linien nach Zahlen von Exner (ältere Angabe), Rowland und Hasselberg durchgeführt. Da die Wellenlängen Rowlands im Durchschnitt um 0,02 A.E. größer sind, als das Mittel aus den Angaben der übrigen Beobachter, verfährt der Vers. in der Weise, daß er das Mittel aus allen vier Angaben nimmt und nun die Differenzen der einzelnen Reihen gegen das Mittel berechnet. Dabei zeigt sich für Lohse ein mittlerer Fehler von 0,02 A.E., für Hasselberg (Bogen) 0,024 A.E., für Exner (Funke) 0,024 A.E. Es erscheint dem Res. nicht ausgeschlossen, daß diese Zahlen durch Anbringung einer persönlichen Korrektur in der von Hasselberg<sup>2</sup>) angegebenen Weise noch um einen kleinen Betrag heruntergedrückt werden können.

Sodann kommt das Eisenspektrum als Vergleichsspektrum in Frage. Bei ihm betragen die Differenzen gegen die neuen Kayserschen<sup>3</sup>) Normalen durchschnittlich etwa 0,02-0,03 A.E., sind in einzelnen Fällen jedoch auch größer. Ähnliche Abweichungen kehren in allen anderen Spektren wieder, so daß in der Tat die erreichte Genauigkeit etwa auf 0,02-0,03 A.E. durchschnittlich zu veranschlagen sein würde. Ob es möglich ist, augenblicklich mit einem kleinen Gitter mehr zu erreichen, dürfte zweiselhaft sein, selbst wenn, wie im vorliegenden Falle, in der dritten Ordnung gearbeitet wurde. Berücksichtigt man dies, so wird man es auch nicht bedenklich finden, daß die Zahlen aus dem Rowlandschen Katalog der Sonnenlinien als Normalen benutzt wurden. Prinzipiell ist ein solches Verfahren bei den systematischen Abweichungen zwischen Sonnenlinien und Bogenlinien ja nicht zulässig, allein es geht an, so lange die erstrebte Genauigkeit in den Hunderteln A.E. bleibt. Auch darf man nicht vergessen, daß die Rowlandschen Normalen, soweit vorhanden, selbst mit erheblichen Fehlern behaftet sind, wie die Be-

<sup>1)</sup> cfr. Kayser, Spektroskopie. Bd. II. S. 246-256, 318.

<sup>2)</sup> B. Hasselberg, Researches on the arc spectra of the metals VI. Astrophys. J. 17. S. 20—48. 1903; Kgl. Svensk. Akad. Handl. 36. Nr. 2. S. 36—41. 1902; Sur une équation personnelle dans la mesure des clichés spectroscopiques. Mem. Spectr. Ital. 31. 5 S. 1902.

<sup>3)</sup> H. Kayser, Normalen aus dem Bogenspektrum des Eisens. Ann. Phys. 3 S. 195-203. 1900; Handbuch I. S. 726-728.

stimmungen von Fabry und Perot<sup>1</sup>) zeigen. Diese Fehler lassen sich zwar bis zu einer gewissen Grenze ausgleichen, und dies ist in den Kayserschen Eisennormalen geschehen, aber heben lassen sie sich nur durch die Bestimmung neuer und zahlreicherer Normalen, als sie jetzt zur Verfügung stehen, sowie durch Anschluß an die Michelson-Fabry-Perotschen Werte. Es dürfte kein Zweifel sein, daß, wenn diese Arbeit gemacht ist, an gut definierten Spektren in höheren Ordnungen sich weit größere Genauigkeit erreichen läßt, als jetzt üblich, und daß man dann die Tausendstel sicher bekommen kann. Soviel dem Ref. bekannt, sind Arbeiten in dieser Richtung im Werke. Vorläufig indes, und für die meisten Untersuchungen auch in Zukunft genügt das vorliegende Material und die referierten Tabellen werden durch ihr gleichzeitiges Erscheinen nur wertvoller, indem sie sich gegenseitig kontrollieren und ergänzen.

Führt man den Vergleich zwischen Exner und Haschek, sowie Lohse durch, so zeigt sich durchweg eine befriedigende Übereinstimmung. Einige Linien, die wir willkürlich herausgreisen, mögen dies illustrieren. Sie sind von Lohse als gut definiert bezeichnet oder besonders stark, und wir fügen unter H. die von Hasselberg<sup>2</sup>) im Bogen gemessenen Zahlen bei. L. bedeutet Lohse, E. + H. = Exner und Haschek.

L.	E. + H.	H.
Mo 3651,29	Mo 51,30	Mo 51,48
3692,81	92,82	92,79 Fe?
3781,73	81,75	81,75
3847,39	47,39	47,4 I
3986,34	86,36	86,45
	11. S. W.	

Außer den bereits genannten Autoren haben Hartmann und Frost in der jüngsten Zeit noch einige Wellenlängenmessungen in Entladungsspektren publiziert. Ersterer (J. Hartmann, Die Wellenlänge der Magnesiumlinie  $\lambda$  4481, Phys. Zeitschr. 4. S. 427—429. 1903) hat im Verlaufe von Untersuchungen, über die noch zu berichten sein wird, Bedingungen aufgefunden, unter denen die sonst meist unscharfe Linie ganz scharf wird. Die günstigste Anordnung ist die, den Funken im Vakuum zwischen Magnesiumelektroden überschlagen zu lassen, wenn der Druck zwischen 1 mm und 60 mm beträgt und eine zweite möglichst große Funkenstrecke vorgeschaltet ist. Die Aufnahmen wurden

<sup>1)</sup> Ch. Fabry und H. Perot, Measures of absolute wave-lengths in the solar spectrum and in the spectrum of iron. Astrophys. J. 15. S. 73-96. 261-273. 1902; Ann. chim. phys. (7) 25. S. 98-139. 1902. — Hierzu auch G. Eberhard, Systematic errors in the wave-lengths of the lines of Rowlands solar spectrum. Astrophys. 17. S. 141-145. 1903; Kayser, Handbuch I. S. XXIII, 718; H. Kayser, Die Bogenspektra von Y und Yb. Abh. Berl. Akad. 1903. II. S. 8.

<sup>2)</sup> B. Hasselberg, Researches on the arc spectra of the metals. VI. Molybdenum. Astrophys. J. 16. S. 300-319; 17. S. 20-48. 1903.

mit dem Sternspektrographen III des Observatoriums in Potsdam ausgeführt, dessen wirksamer dispergierender Teil aus drei Flintglasprismen besteht. Als Vergleichsspektrum wurde der Eisenbogen mitphotographiert und die Messungen auf die Kayserschen Zahlen bezogen. rechnung geschah in der vom Verf. ausführlich beschriebenen Weise. 1) Da die Linie 4481 sich unsymmetrisch verbreitert, muß die Bedingung absoluter Schärfe erfüllt sein, damit die Messungen einen Sinn haben. Aus diesem Grunde eliminiert der Verf. alle Zahlenwerte, die an nicht ganz scharfen Aufnahmen erhalten wurden, ein Verfahren, das durchaus Es bleiben dann acht Aufnahmen, die den Wert zu billigen ist.  $\lambda = 4481,384$  mit einem mittleren Fehler von 0,002 A.E. ergeben, wobie die größte Abweichung 0,02 A.E. beträgt. Allerdings geben die Messungen bei Atmosphärendruck wesentlich andere Zahlen. wird die Differenz, die sich auf etwa 0.03 A.E. beläuft, gewiß zum größten Teil auf Rechnung der einseitigen Verbreiterung zu setzen sein. Nach Exner und Haschek hätte man auch an Druck- und Dichteverschiebungen zu denken. Indes ist der Betrag, der der sicher konstatierten Druckverschiebung im Sinne Humphreys und Mohlers zuzuschreiben ist, zu klein, um hier in Frage zu kommen, und die Hypothese Expers und Hascheks erscheint dem Ref. aus noch auszuführenden Gründen höchst zweifelhaft. Somit darf man den Wert 4481,384 für durchaus sicher halten. Er weicht zwar von den älteren Messungen erheblich ab, allein in allen Fällen war die Linie eben unscharf.

Ein Punkt, der besonders interessant erscheint, mag noch hervorgehoben sein, und er mag auch dies ausführliche Eingehen auf Detail entschuldigen. Es ist die überraschende Genauigkeit, die bei der Ausmessung erreicht wurde. Auf 1 mm der Platte kamen 10,0 A.E. Messungsfehler von 0,001 mm entsprach schon einer Differenz von Trotzdem ist es dem Verf. gelungen, in dem kleinen ausgemessenen Bezirke und unter Anschluß an dieselben Eisennormalen den Wert der Wellenlänge in Bezug auf diese letzteren bis auf wenige Tausendstel A.E. zu bestimmen. Dies zeigt wieder einmal, welcher Genauigkeit derartige spektrographische Messungen unter günstigen Umständen und relativ zu bestimmten Normalen fähig sind und bestätigt unsere obige Behauptung, daß man in den höheren Ordnungen der großen Gitter zweifellos die Tausendstel sicher wird messen können, sobald erst ein System von Normalen vorliegt, das besser ist als das Rowlandsche. So ungeheuer der Fortschritt war, den dieses System gegenüber den älteren Messungen bedeutete, reicht es eben doch für die Genauigkeit der jetzigen Messungen nicht mehr aus.

Weiterhin hat Hartmann<sup>2</sup>) die Wellenlängen der Siliciumlinien 4128 und 4131, sowie der Kohlelinie 4267 bestimmt, indem er mit

<sup>1)</sup> J. Hartmann, Über die Ausmessung und Reduktion der photographischen Aufnahmen von Sternspektren. Astron. Nachr. 155. S. 81-118. 1901.

<sup>2)</sup> J. Hartmann, The wave-lengths of the silicon lines  $\lambda$  4128 and  $\lambda$  4131 and of the carbon line  $\lambda$  4267. Astrophys. J. 18. S. 65—66. 1903.

Eberhard das Spektrum von Geißlerröhren photographierte, welche SiFl<sub>4</sub> resp. Kohlenstoffverbindungen von niedrigem Druck enthielten. Während die betreffenden Linien sehr unscharf sind und daher ungenau bekannt waren, erhält man nach dieser Methode scharfe Bilder. Die Wellenlängen sind Si 4128,204 und 4131,040, und C 4267,301, angeschlossen an die Kayserschen Normalen 4118, 4132, 4144.

In ähnlicher Weise wie Hartmann hat Frost<sup>1</sup>) einige Linien des schon von Hasselberg untersuchten zweiten Wasserstoffspektrums im Bezirk 4350—4720 mit einem Prismenspektrographen gemessen. Das Spektrum wurde erhalten mit Hilfe einer Röhre, die ursprünglich Helium enthielt, diesen Inhalt aber nach längerer Benutzung verloren hatte. Die Messungen sind jedoch nicht so genau ausgefallen, wie bei Hartmann. Gegen 5 von Ames bereits gemessene Linien sind Differenzen von rund 0,1 A.E. vorhanden. Die Abweichungen vom Mittel der Messungen des Verf. selbst betragen etwa 0,04 A.E. Leider ist ein genauer Vergleich mit Hasselberg nicht möglich, da dessen Werte an die alten Angströmschen Normalen angeschlossen sind. Es wäre daher sehr zu wünschen, daß einmal eine vollständige Wiederholung der Hasselbergschen Messungen vorgenommen würde.

Endlich haben Frost und Adams<sup>2</sup>) 22 Luftlinien im Bezirk 4310 bis 4660 an Platten gemessen, die Ellerman und Kent mit einem großen Konkavgitter von 6,5 m Radius hergestellt hatten. Der mittlere Fehler der Messungen beträgt 0,02 A.E. Dabei ist allerdings zu berücksichtigen, daß die Luftlinien durchweg unscharf sind. Aus diesem Umstand mag sich auch die sonst verwunderliche Tatsache erklären, daß in neuerer Zeit und mit modernen Hilfsmitteln das Luftspektrum noch nicht ausgemessen worden ist. Das Resultat der Vers. dürste aber zeigen, daß eine derartige Arbeit keineswegs unausführbar ist.

(Wird fortgesetzt.)

#### Referate.

## Emission und Absorption des Lichts. Photometrie.

J. M. Eder. Photometrische Untersuchungen der chemischen Helligkeit von brennendem Magnesium, Aluminium und Phosphor. (Ber. Wien. Akad. math. naturw. Kl. CXII. Abt. IIa. S. 249—260. 1903.)

In einer Lampe mit Uhrwerk brennendes Magnesiumband gab bei einem Verbrauch von 7,4 mg pro Sekunde die optische Helligkeit von

<sup>1)</sup> E. B. Frost, Wave-lengths of certain lines of the second spectrum of hydrogen. Astrophys. J. 16. S. 100-105. 1902.

<sup>2)</sup> E. B. Frost und W. Adams, Wave-lengths of certain oxygen lines. Astrophys. J. 16. S. 119—120. 1902.

135 Hefnerkerzen. In engen Grenzen nahm die optische Helligkeit proportional der verbrannten Menge pro Zeiteinheit zu. Zur Bestimmung der photochemischen Wirkung wurden 2,6 mg Magnesiumband (1 cm davon wog 0,0065 g) in 44,5 cm Abstand von Bromsilberplatten abgebrannt und mit der Wirkung einer Hefnerlampe in 12 m Abstand bei Belichtungszeiten von <sup>1</sup>/<sub>2</sub>, bis 3 Minuten verglichen. Die chemische Helligkeit war für ein mg Magnesium gleich 435 Hefnermetersekunden. Für Chlorsilbergelatine wurde dagegen mehr als doppelt soviel, 872 H.M.S. gefunden. Das Verhältnis der photographischen Helligkeit zur optischen oder ..die relative Aktinität" ist daher für AgBr 23.8: für AgCl 47.8. Unter Anwendung von Eders Röhrenphotometer (s. diese Zeitschr. 1, 122) und durch Vorschaltung von farblosen Gläsern wurden Bedingungen hergestellt, die den bei photographischen Aufnahmen üblichen einigermaßen ähnlich sind; I cm lange Stückchen Magnesium zeigten Helligkeitsschwankungen bis 20%; größere Stücke waren konstanter und durch möglichst gleichmäßiges Anbrennen waren die Helligkeitsunterschiede unter 7% herabzubringen. 1 cm Magnesium (Gewicht 0,005—0,007 g) gab auf AgBr die chemische Helligkeit von 270 H.M.S.; 5 cm (0,030 g) gaben 285 H.M.S. und 10 cm Magnesium (0,065 g) 325 H.M.S. je berechnet auf I mg Magnesium. Bei der Einwirkung auf orthochromatische Platten wird die relative Aktinität kleiner, I mg war nur äquivalent 192 H.M.S. Magnesiumpulver entwickelt als Pustlicht nahezu dieselbe Lichtmenge, wie Band; alle Blitzpulver gaben schlechteren Effekt; die Konstanz ist aber dieselbe. Magnesium eignet sich nicht als Normallichtquelle für Sensitometrie (s. S. 125), weil neben dem Spektrum des leuchtenden Dampfes von Magnesiumoxyd die Linien des Magnesium auftreten und das Spektrum zerreißen. I mg Magnesium in Sauerstoff verbrennend war gleich 760 H.M.S.

Blattaluminium in Luft verbrannt, gab auf AgBr den Effekt von 14 H.M.S.; in Sauerstoff von 715—824 auf gewöhnliche und von 368 H.M.S. auf orthochromatische Platten pro mg. Al.-Pulver plus Perchlorat gab 232 H.M.S.

Für 1 mg Phosphor war die chemische Leuchtkraft in Luft 2,8, in Sauerstoff 84,5 H.M.S.; diese Zahl ist ein Minimum, weil beim Verbrennen im Becherglas Rauch zurückblieb. Englisch.

P. G. Nutting. Das Reflexionsvermögen von Selen, Cyanin und Glas im Ultraviolett. (Physical Review. Vol. 16. p. 130. 1903.)

Für die Untersuchung dient ein dem Wildschen ähnliches Polarisationsphotometer. Das Interferenzstreifensystem zweier Lichtbündel, deren eines von der zu untersuchenden, das andere von einer Vergleichssubstanz unter nahezu 90° reflektiert worden ist, wird für verschiedene Winkeldrehungen des analysierenden Nicols photographiert. Aus derjenigen Stellung des Nicols, für welche die Interferenzstreifen verschwinden, läßt sich in bekannter Weise das Reflexionsvermögen der zu untersuchenden Substanz, bezogen auf die Vergleichssubstanz, bestimmen.

Als letztere dient eine parallel der optischen Achse geschnittene Quarzplatte, deren Reflexionsvermögen R aus ihren Brechungsindices für die zugehörigen Wellenlängen berechnet wird. Als Lichtquelle dient im sichtbaren Spektrum die Nernstlampe, im Ultraviolett der Funke zwischen Aluminium-, Zink- und Kadmiumelektroden.

Selen zeigt, entsprechend seiner Durchlässigkeit im Ultrarot, ein schnelles Ansteigen des R von  $14,34^{0}/_{0}$  für  $\lambda=620~\mu\mu$  bis  $18,39^{0}/_{0}$  für  $\lambda=589~\mu\mu$ , dann ein sanstes Abfallen bis  $9,98^{0}/_{0}$  für  $\lambda=274~\mu\mu$ . Die Kurve stimmt nicht mit der aus den Woodschen Messungen der Brechungs- und Extinctionsindices n und k berechneten.

Cyanin. Die Kurve stimmt der Form nach mit der, aus den Pflüger-, Wood- und Magnussonschen Messungen der n und k berechneten, überein. Verf. beschreibt weiter die Änderungen der Oberflächenfarbe, des Reflexionsvermögens und der Absorption, wenn man Cyanin dem Lichte aussetzt — eine Folge der bekannten Lichtempfindlichkeit dieses Farbstoffes.

Glas. Die Reflexionskurve mehrerer Jenenser Gläser steigt im Ultraviolett an, zeigt aber kein auf anomale Dispersion hinweisendes plötzliches Anwachsen.

A. Pflüger.

J. Formánek. Über die Beziehungen zwischen Konstitution und Absorptionsspektrum gefärbter organischer Verbindungen. (Zeitschr. f. Farben- u. Textilchemie 2. 137—38. 149—57. 171—76. 1./4. 15./4. 1./5. Prag.)

Nach einer vollständigen Literaturübersicht über alle Arbeiten auf diesem Gebiet wird eine große Menge von Regelmäßigkeiten dargelegt, die sich bei der Untersuchung von wässerigen und alkoholischen Lösungen von Farbstoffen ergaben. Die geprüften Stoffe entstammen zur Hauptsache der Reihe des Triphenylmethans, Chinonimids, Akridins und Alizarins.

Die Vereinigung der aromatischen Reste C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>NR<sub>2</sub> oder C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>OH mit den mehrwertigen Gruppen 

CH oder 

ruft Farbe hervor dadurch, daß im sichtbaren Teil des Spektrum Absorptionsstreifen entstehen und zwar in gleicher Anzahl, als solche aromatische Reste vorhanden sind. Sehr häufig liegen zwei dieser Streifen sehr dicht nebeneinander; sie bilden zusammen einen Doppelstreifen, der bei starker Verdünnung in einen einzigen einfachen verfließt. Werden die genannten aromatischen Reste noch anderweitig miteinander verkettet, etwa mit Hilfe von Sauerstoff oder Schwefel, so tritt zu den schon vorhandenen noch ein neuer Streifen hinzu. Zur Hervorbringung von Farbe ist aber die Gegenwart von mindestens zweier Reste C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>NR<sub>9</sub> oder C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>OH nötig; bei einem einzigen ist die Verbindung noch farblos oder höchstens gelb, indem sie nur einseitig ohne Streisenbildung im Häufig ist der Rest C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>OH erst in alkalischer Violett absorbiert. Lösung wirksam.

Die Form und die Lage der Absorptionsstreifen steht in innigem Zusammenhang mit der Konstitution. Die Form ist bei Farbstoffen der-Zeitschr, f. wiss. Phot. 1.

selben Klasse, also bei solchen von gleicher Struktur dieselbe, hingegen ist die Lage eine verschiedene. Zunächst kommt es wesentlich auf die Stellung der NR<sub>2</sub>- oder OH-Gruppen im aromatischen Rest an; vorzugsweise in para-Stellung gelangen sie zu ihrer vollen Entfaltung. Ferner ist die Gegenwart gewisser Gruppen von besonderem Einfluß; Einführung von Alkylen und Phenylen, von Nitrogruppen und Halogenen, auch von salzbildenden Gruppen, wie SO<sub>3</sub>H, bedingt eine Verschiebung der Absorptionsstreisen und zwar meistens nach Rot.

Viele Farbstoffe liefern fluoreszierende Lösungen, wenn sie die Struktur

aufweisen, in welcher R=S, O oder N und  $R_1=C$  oder N sein kann und wenn sie  $NH_2$ - oder OH-Gruppen in symmetrischer Stellung enthalten. In manchem Lösungsmittel, etwa Äthyl- oder Amylalkohol, ist die Fluoreszenz kräftiger; in andern wieder, wie Wasser, ist sie schwächer; in Anilin ist sie verschwunden. Der Zusatz von Säuren oder Basen ist nicht von regelmäßigem Einfluß; in manchen Fällen tritt Verstärkung, in manchen Schwächung ein. H. Kauffmann.

#### Technisches Repertorium.

# Herstellung von Silberspiegeln.

Die Herren Lumière haben vor Jahren das Aldehydverfahren angegeben, aber dieses war ziemlich unsicher und hat niemals so recht Eingang gefunden. Jetzt wird in einer französischen Zeitschrift aufs Neue auf das Verfahren aufmerksam gemacht und es in einer Form beschrieben, die uns sofort sichere Resultate gegeben hat. Die Vorschrift selbst gebe ich in einer wenig abgeänderten Weise. Man nimmt a ccm einer 20/0 igen ammoniakalischen Silbernitratlösung (der AgNO3-Lösung wird soviel NH, zugesetzt, daß der zuerst entstehende Niederschlag sich wieder löst), a ccm dest. Wasser und mischt damit schnell a Tropfen 40% iger (käufl.) Formaldehydlösung. Die Versilberungsflüssigkeit ist richtig zusammengesetzt, wenn sie schnell durch alle Nuancen von Rot hindurchgeht und dann auf der Oberfläche eine zusammenhängende Silberhaut bildet. Das muß an kleinen Quanten ausprobiert werden, ein Tropfen Formalin mehr genügt zur Erreichung des Ziels. Die Temperatur darf nicht über 150 sein, sonst wird der Niederschlag grob und körnig. Die Gläser sind mit Salpetersäure zu reinigen, mit Pariser Rot zu polieren und mit verdünntem Ammoniak abzuspülen. Ein großer Vorzug des Verfahrens liegt darin, daß mit Ausnahme der Versilberungsflüssigkeit gewöhnliches Wasser verwendet werden kann, wenn ihm nur etwas Ammoniak zugesetzt wird. Der Spiegel kann poliert werden.

Englisch.



#### Theorie photographischer Vorgänge.

B. Homolka. Über die Anwendung der Alkalisalze der Amidoessigsäure zum Abschwächen photographischer Silberbilder. (Phot. Corr. S. 19—21. 1903.)

Die Farmersche Lösung ist wegen der Einwirkung des Ferricyankaliums auf das Thiosulfat nur von geringer Haltbarkeit; ersetzt man das Thiosulfat durch ein Alkalisalz der Amidoessigsäure (*Pinakolsalz* N des Handels) so erhält man einen rasch wirkenden und haltbaren Abschwächer. Schaum.

E. Valenta. Zur Kenntnis der chemischen Vorgänge beim Schwärzen des mit Sublimat gebleichten Silberbildes mit Thiosulfaten. (Phot. Corr. S. 302-306. 1903.)

Verf. hat früher (Phot. Corr. 1902) gezeigt, daß beim Schwärzen des mit Sublimat gebleichten Silberbildes mittelst Natriumsulfit Ag, Hg und AgCl gebildet werden. Bei der Ausführung analoger Versuche über die Wirkung von Thiosulfaten stellte Verf. fest, daß bei Anwendung sehr verdünnter Thiosulfatlösungen AgCl und Hg, bei konzentrierten Lösungen nur Hg gebildet wird, also nur bei sehr kurzer Einwirkung verdünnter Lösungen die Verstärkung nicht leidet. Bei der Anwendung von Lösungen einiger komplexer Salze wurden folgende Beobachtungen gemacht: Auronatriumthiosufat gibt Au, Hg und AgCl; beim Schwärzen mittels einer Lösung von Bromsilber in Thiosulfat wird Ag, Hg und AgBr gebildet. Das Halogensilber läßt sich in diesen Fällen durch Entwickler in metallisches Silber umwandeln; hierdurch wird die Verstärkung natürlich erhöht. — Bleinatriumthiosulfat liefert Hg, Sulfide, Bleithiosulfat und AgCl. Schaum.

E. Valenta. Das Sensibilisierungsvermögen einiger Farbstoffe der Cyaningruppe auf Bromsilbergelatine. (Phot. Corr. S. 359-365. 1903.)

Verf. hat eine größere Anzahl von Farbstoffen der Cyaningruppe hinsichtlich des Absorptionsvermögens und der sensibilisierenden Wirkung auf Trockenplatten untersucht. Es ergab sich, daß die blauen alkoholischen Lösungen zweier Lepidinderivate ein Absorptionsband von  $\lambda=625$  bis  $\lambda=574$  mit einem Maximum bei ca. 591 und ein zweites schwächeres Band, mit dem Maximum bei  $\lambda=558$ , resp. (bei dem anderen Derivat) bei  $\lambda=545$  zeigen; die anderen 10 Cyaninfarbstoffe geben violette Lösungen und weisen sämtlich zwei Absorptionsbänder auf, deren Maxima bei  $\lambda=ca$ . 560-573 und  $\lambda=ca$ . 520-525 liegen. Alle 12 untersuchten Farbstoffe erweisen sich als gute Sensibilisatoren; bezüglich der Einzelheiten, besonders der Lage der Sensibilisationsgebiete, muß auf die Originalabhandlung verwiesen werden.

L. Radke. Solarisation und Umkehrwirkung in der Photographie. (Phot. Mitt. S. 61-63. 1903.)

Zur Untersuchung der Vorgänge, welche den Clayden-Effekt ("dunkle Blitze") bedingen, hat Verf. folgenden Versuch angestellt. Eine

vor einem schwarzen Hintergrund brennende Kerze wurde bei Expositionszeiten von  $^1/_{100}$  bis 5 Sek. fünfmal nebeneinander aufgenommen und die Platte nachher einige Zeit diffus belichtet. Durch die Nachbelichtung soll der Lichteindruck der drei kürzesten Expositionen umgekehrt worden sein. Dieses Ergebnis bedarf nach Ansicht des Ref. einer weiteren Prüfung.

C. Schmuck. Beobachtung über Negativumkehrung. (Phot. Mitt. S. 152—154. 1903.)

Übermässiger Zusatz von Thiosulfat zum Eisenentwickler bedingt das direkte Entstehen eines gelben Positivs. Schaum.

#### Direkte Farbenphotographie.

R. Neuhauss. Neues über direkte Farbenphotographie (Ausbleichverfahren). (Phot. Rund. XVII. 149—151. 1903. Vortrag auf dem Berl. Kongreß f. angew. Chemie).

Vorschrift: 100 ccm weiche Gelatinelösung, Methylenblau (1:500) 6 ccm, Auramin (1:500 Alkohol) 1,5 ccm, Erythrosin (1:200) 3 ccm. Sensibilisation durch ätherische Wasserstoffsuperoxydlösung (6 ccm. 30% of iges H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> in 200 ccm Äther); anzuwenden vor dem Gebrauch. Glas muß noch immer die Unterlage sein. Bisweilen "entwickelten" sich ankopierte Platten, besonders solche mit Äthylrot, in lauwarmem Wasser weiter. Die Bedingungen konnten nicht festgestellt werden. Methylenblau und einige andere Farbstoffe verlieren die Farbe im Dunkeln, wenn man sie mit Persulfat in Berührung bringt. Die Farbe tritt bei Bestrahlung mit komplementärem Licht wieder auf, erscheint aber auf der trocken belichteten Platte erst, wenn man sie in Wasser taucht. Neuhauss sieht hierin die Anfänge eines neuen "Farbenbildungsverfahrens".

#### Radioaktivität. Elektronen.

E. Goldstein. Über die Einwirkung von Kathodenstrahlen auf anorganische und organische Präparate. (Ber. der deutschen chem. Ges. 36. 349. 1903.)

Um der Frage nach dem Ursprung der Farbe, welche eine Reihe sonst nur als farblos bekannter anorganischer Salze unter der Einwirkung von Kathodenstrahlen annehmen, der sogenannten Nachfarbe, näherzutreten, sind eine große Anzahl anorganischer und organischer Ammoniumsalze untersucht worden, weil bei diesen Salzen sich die Nachfarbe nicht auf ein Freiwerden eines Metalls zurückführen läßt. Bei der Temperatur der flüssigen Luft weisen diese Salze Nachfarbe auf, die aber durch Temperaturerhöhung und durch Bestrahlung mit Licht wieder verschwindet. Organische Säuren und Aldehyde nehmen in der gleichen Weise dann Färbungen an, wenn sie Halogen enthalten. Verf. zieht daher den Schluß, daß es in den Ammoniumsalzen und den

andern organischen Stoffen immer nur das Halogen ist, das die Nachfarbe veranlaßt, und daß in den Halogensalzen der Alkalien nicht nur das Metall, sondern auch das Halogen die Nachfarbe bewirkt. ist zu schließen, daß durch die Kathodenstrahlen die Lichtabsorption zunächst der Haloide außerordentlich verstärkt wird, denn die bei der Bestrahlung vielleicht entstehende Menge Halogene ist viel zu gering, um für das Auge durch die Färbung ohne weiteres erkennbar zu sein. Am Schwefel zeigt sich die Verstärkung direkt; durch flüssige Luft gekühlter Schwefel ist weiß; bei der Bestrahlung wird er chamoisfarbig, also noch dunkler als er gewöhnlich ist. So wie hier der Schwefel in einen allotropen Zustand versetzt wird, verhalten sich wahrscheinlich auch andere Elemente, auch wenn sie in einer Verbindung als Kompo-Gestützt wird diese Auffassung durch das Vernente zugegen sind. halten solcher farblosen Verbindungen, welche mindestens ein Element enthalten, das Nachfarbe zeigt. Während Harnstoff keine Nachfarbe gibt, tritt sie am Schwefelharnstoff auf. Schwefelsäure färbt sich gelb, Salzsäure lauchgrün, Phosphorsäure hyacinthrot. Die Erzeugung der Nachfarbe ist keine lediglich additive Eigenschaft der Atome, was schon daraus hervorgeht, daß isomere Verbindungen sich verschieden stark und mit verschiedener Nuance färben. H. Kauffmann.

K. A. Hofmann u. J. Wölfl. Das radioaktive Blei als primär wirksamer Stoff. (Ber. der deutschen chem. Ges. 36. S. 1040-1047. 1903.)

Aus Uranmineralien läßt sich ein dem gewöhnlichen inaktiven Blei nahestehender Stoff abscheiden, der sehr kräftig primär aktiv ist und α-(leicht absorbierbare) und  $\beta$ - (durchdringende) Strahlen aussendet. Zur Entfernung des gewöhnlichen Bleis wird das noch unreine Chlorid des Radiobleis mit alkoholischer Schwefelsäure in Gegenwart von Salzsäure behandelt; in den Filtraten vom ausgefällten Bleisulfat ist dann ein stark aktives Salz gelöst. Das Oxyd des Radiobleis ist in trockenem Zustande glänzend gelblich und sehr aktiv; es wirkt augenblicklich entladend auf ein Elektroskop, schwärzt die photographische Platte intensiv und veranlaßt lebhaftes Leuchten der Sidot'schen Blende und des Lösungen des Chlorids wirken induzierend auf Baryumplatincyanürs. eingetauchte Metallstücke, die blank und selbst nach dem Abwaschen mit Wasser und Papier aktiv bleiben. Erst Rotglut vernichtet die Die α-Wirkung tritt leichter auf das Metall über, als die Zur besseren Übertragung letzterer müssen die Metalle in  $\beta$ -Wirkung. Form von Salzen der Radiobleichloridlösung zugeführt werden. Metalle, von denen sich die edlen besonders auszeichnen, verhalten sich nicht gleich; α-Wirkung wird besonders stark aufgenommen von Palladium, \(\beta\)-Wirkung von Iridium. H. Kauffmann.

F. Giesel. Über Polonium und die induzierende Eigenschaft des Radiums. (Ber. der deutschen chem. Ges. 36. 2368-2370. 1903.)

Von Marckwald ist gefunden worden, daß metallisches Wismut durch Eintauchen in eine Poloniumlösung stark aktiv wird und \alpha-Strahlen

aussendet. Ist Verfs. Vermutung richtig, daß Polonium nichts anderes sei als durch Radium induziertes Wismut, so muß das metallische Wismut auch in einer Radiumlösung dieselbe Eigenschaft annehmen. Versuche bestätigen die Auffassung. Wismut, auch Platin und Palladium werden durch vorübergehende Berührung mit einer 10/0 igen Radiumlösung in 1-2 Tagen radioaktiv; das erstere viel kräftiger als die beiden Die aktivierten Metalle senden nur  $\alpha$ -Strahlen und keine  $\beta$ -Strahlen aus. Von Wichtigkeit ist, daß diese durch Induktion erlangte Aktivität nicht wie in andern Fällen mit der Zeit abnimmt. Vom Wismut und Palladium lösen sich geringe Mengen auf, die, durch Schwefelwasserstoff gefällt, stark  $\beta$ -Strahlen aussenden. — Die von Curie festgestellte Wärmeerzeugung der Radiumpräparate hat Verf. leicht nachweisen können. 0,7 g Radiumbromid erzeugen in einer Glasflasche eine Temperatur, die um 50 höher liegt als die der Umgebung. H. Kauffmann.

J. Strutt. Die Herstellung und die Eigenschaften eines intensiv radioaktiven Gases aus metallischem Quecksilber. (Phil. Mag. 6. 31. 113—116.)

Geradeso wie Luft, die über erhitztes Kupser streicht, radioaktiv wird, so nimmt sie diese Eigenschaft auch an, wenn sie durch Quecksilber, kaltes oder warmes, geblasen wird. Durch wiederholtes Durchtreiben der Luft wird die Radioaktivität so sehr gesteigert, daß sie sehr viel größer wird als bei der Verwendung anderer Metalle. Die so aktivierte Luft verliert ihre Wirkung nach einiger Zeit wieder; in 3,18 Tagen ist die Aktivität auf die Hälste gesunken. Dieser Wert weicht nur sehr wenig ab von dem für die Emanation des Radiums ermittelten, denn Rutherford sand 3,7 Tage und Curie 4,0. Der Absall vollzieht sich in einer geometrischen Reihe.

E. v. Schweidler. Über die angebliche Radioaktivität und die Lumineszenz von Reten. (Physik. Zeitschr. 4. Nr. 19. 521-522.)

Der Kohlenwasserstoff Reten, C<sub>18</sub>H<sub>18</sub>, sendet, wie W. Arnold (Wied. Ann. 61. 324. 1897) bewies, Becquerelstrahlen aus, die auf eine lichtdicht verhüllte photographische Platte wirksam sind. Über die ionisierende Wirkung lagen bis jetzt keine Untersuchungen vor; Verf. suchte sie festzustellen, erhielt aber sowohl mit Reten, das vorher mit Licht, Kathoden- oder Röntgenstrahlen bestrahlt war, als auch mit nicht vorbehandelter Substanz keine merkliche Wirkung. Demnach wäre Reten mit Wasserstoffsuperoxyd, das nach Grätz ebenfalls photographierbare, aber nicht ionisierende Strahlen aussendet, in eine Linie zu stellen. — Beim Auftressen von Kathodenstrahlen sluoresziert Reten zuerst intensiv enzianblau, nach einiger Zeit blauviolett und endlich rotviolett. Bei flüssigem (geschmolzenem) Reten ist die Fluoreszenz dunkelblau. (Vergl. E. Wiedemann und G. C. Schmidt, Wied. Ann. 56. 18. 1895.)

H. Kauffmann.

# C. Barus. Die Beziehung der Ionisation zur Kernbildung bei Phosphor. (Phys. Rev. LXXXV. p. 287. Mai 1903.)

Die Eigenschaften der durch Phosphordampf elektrisch leitend gemachten Luft waren in der letzten Zeit mehrfach Gegenstand ausgedehnter Untersuchungen. Es handelt sich dabei vor allem um zwei Erscheinungen, nämlich die erhöhte elektrische Leitfähigkeit, welche vermutlich auf Ionisation beruht, und die Fähigkeit, einen Dampfstrahl zu kondensieren, wobei die Ionen oder auch sonstige durch den Phosphor hervorgerufene Teilchen die Kerne für die Nebeltröpfchen bilden. Wie sich aus der vorliegenden Arbeit ergibt, nimmt die erstere Eigenschaft sehr schnell mit der Zeit ab, während sich die letztere Wirkung ziemlich lange erhält. Die Kondensation des Wasserdampfes ist mit teilweiser Vernichtung der Leitfähigkeit der Luft, d. i. der Ionisation, verbunden, ob aber mehr positive oder negative Ionen absorbiert werden, konnte nicht mit Sicherheit festgestellt werden. W. Seitz.

## F. Cook Gates. Wirkung der Hitze auf induzierte Radioaktivität. (Phys. Rev. LXXXV. p. 300. Mai 1903.)

Einem Drahte wurde induzierte Radioaktivität erteilt, indem derselbe, negativ geladen, mehrere Stunden in einem Gefäß zugleich mit Als Maß für die erhaltene Radioaktivität 50 g Thorium sich befand. diente die durch den Draht in einem Zylinder hervorgebrachte Leit-Heftiges Glühen des Drahtes mittels eines elekfähigkeit der Luft. trischen Stromes entfernte die induzierte Radioaktivität, wodurch aber die Leitfähigkeit der Luft sich nicht änderte, ein Beweis, daß die aktive Substanz sich auf der Gefäßwand niedergeschlagen hatte und nicht vernichtet war. Wurde während des Glühens ein starker Luftstrom hindurchgeblasen, so konnte durch dieselbe die aktive Masse größtenteils Da es gleichgültig war, aus welchem Material der beseitigt werden. Draht bestand, so dürfte die Wirkung des Glühens nicht in einem Verstäuben der mit induzierter Radioaktivität bedeckten Metalloberfläche, sondern in einem Verdampsen und Überdestillieren der radioaktiven Substanz selbst bestehen. W. Seitz.

# S. J. Allan. Radioaktivität von frisch gefallenem Schnee. (Phys. Rev. LXXXV. p. 306. Mai 1903.)

Ebenso wie Regenwasser, so ist auch frisch gefallener Schnee radioaktiv, und zwar ist die Wirksamkeit I l Schnees ebenso groß wie die  $^{1}/_{5}$  g Uraniums. Die vom Schnee ausgehenden Becquerel-Strahlen haben dasselbe Durchdringungsvermögen, wie die Strahlung eines Drahtes, welcher in der atmosphärischen Luft dadurch induzierte Radioaktivität angenommen hatte, daß er längere Zeit negativ geladen war. Überhaupt scheinen auch in anderer Beziehung die beiden Strahlungen miteinander übereinzustimmen, nur wurde die Geschwindigkeit, mit welcher die Aktivität mit der Zeit an Intensität abnimmt, etwas verschieden gefunden, was aber vielleicht nur in der Versuchsmethode gelegen ist. Merkwürdigerweise ist die Aktivität einer bestimmten Schneemenge auch bei langandauerndem Schneefall immer dieselbe. Es tritt also keine Erschöpfung der Luft an radioaktiver Substanz ein. W. Seitz.

#### Physiologische Optik.

J. v. Kries. Über die Abhängigkeit der Dämmerungswerte vom Adaptionsgrade. Zeitschr. f. Psych. u. Phys. d. Sinnesorgane 25. Bd. S. 225. 1901.

"Dämmerungswerte" sind nach v. Kries die "Helligkeitswerte, die den verschiedenen Lichtern zukommen, wenn sie bei dunkeladaptiertem Auge und in so geringer Stärke angewandt werden, daß sie farblos erscheinen". Schon Purkinje hatte die Wahrnehmung beschrieben, daß, wenn bei starker Beleuchtung ein rotes und ein blaues Objekt gleich hell erscheinen, das blaue als ungleich heller empfunden wird, sobald die Beleuchtung herabgesetzt wird ("Purkinjesches Phänomen"). Versuche Verss. zeigen nun, daß die Dämmerungswerte bei fortschreitender Adaption entgegengesetzt dem Purkinjeschen Phänomen zwar nicht stark, aber doch deutlich zunehmen, d. h. in dem Sinne, daß das Blau (ca. 480 µ) verstärkt, resp. das Gelb (ca. 640 \mu) abgeschwächt werden muß, das letztere also im Verlauf der Adaption allmählich stärker wirksam erscheint. — Das war auch von vornherein zu erwarten. Die chemischen Wirkungen der verschiedenen Lichter verhalten sich ja proportional den absorbierten Energiemengen. Das blaue Licht wird vom Sehpurpur sehr viel stärker absorbiert als Orange; sind daher zu Beginn der Adaption - wo der Sehpurpur noch eine dünne Schicht ist - die Lichtmengen so gewählt, daß gleiche Energiemengen davon zur Absorption kommen, daß sie also gleich hell erscheinen, so gestalten sich die Verhältnisse bei fortschreitender Adaption, also zunehmender Dicke der Sehpurpurschicht, so, daß die vorhandene (geringere) Menge Blau schon in den ersten Schichten des Sehpurpurs erschöpft wird, während von der vorhandenen (größeren) Menge Gelb in den tieferen Schichten noch weiter absorbiert werden kann.

Theoretisch sind nach der vom Verf. vertretenen Anschauung diese Werte die Reizungswerte des Dunkelapparates des Auges (der purpurhaltigen Stäbchen).

H. Breyer.

J. v. Kries. Theoretische Studien über die Umstimmung des Sehorgans. Festschr. d. Univ. Freiburg i. Br. 1902. S. 145.

Verf. gibt eine kurze Darstellung der bisherigen Resultate, welche die mathematische Behandlung der Gesichtsempfindungen in Bezug auf die Licht- und Farbenmischung ergeben haben. Er setzt sich vor, die mathematische Behandlung auf ein verwandtes Gebiet auszudehnen, nämlich auf die durch die Tätigkeit modifizierte Funktion des Organs, d. h. auf die Erscheinungen der Ermüdung und Umstimmung. Die Aufgabe wäre, für eine bestimmte Umstimmung zu jedem reagierenden Lichte das Vergleichlicht anzugeben. 1)

<sup>1)</sup> Seit Helmholtz nennt man "reagierendes" Licht das eine bestimmte ermüdete oder umgestimmte Netzhautstelle treffende; "Vergleichlicht" ist dasjenige, welches, auf eine benachbarte, nicht modifizierte Stelle fallend, jenem gleich erscheint.

Den Ausgangspunkt nimmt Vers. von zwei Sätzen, die er den Persistenz- und den Proportionalitätssatz nennt.

Der Persistenzsatz besagt, "daß Lichtgemische, welche dem neutral gestimmten Sehorgan gleich erscheinen, auch für das in beliebiger Weise umgestimmte gleich erscheinen, daß also die optischen Gleichungen von der Stimmung des Sehorgans, für das sie gelten, unabhängig sind". Der Satz hat sich unter gewissen Bedingungen zwar als absolut unzutreffend erwiesen, was darauf zurückgeführt wird, daß die beiden Apparate des Auges, die Stäbchen und die Zapfen der Retina (von v. Kries "Dunkel"bezw. "Hellapparat" genannt), ineinander greifen; in der Dunkeladaption gewinnen aber die Stäbchen sehr viel mehr an Erregbarkeit als die Zapfen; wird also je nach dem Adaptionszustand des Auges mehr mit dem einen oder mehr mit dem andern Apparat gesehen, so können sich die Äquivalenzverhältnisse der Lichtgemische eventuell erheblich ändern. Das Persistenzgesetz gilt aber mit großer Wahrscheinlichkeit, sobald nur das eine der beiden Perzeptionsorgane ins Spiel kommt.

Der Proportionalitätssatz sagt, daß die scheinbare Gleichheit eines reagierenden und eines Vergleichlichtes erhalten bleibt, wenn die Intensitäten beider proportional geändert werden. Auch dieser Satz gilt um so weniger, je mehr die Lichter abgeschwächt werden, da sich dann vermutlich die von den äußeren Reizen unabhängigen inneren Vorgänge ("innere Reize") mehr und mehr Geltung verschaffen. Innerhalb einer gewissen Breite nicht zu schwacher Reize erweist sich der Satz indessen als gültig.

Vers. legt diese Sätze seinen Betrachtungen um so eher zugrunde, als er dabei "nicht sowohl zu Sätzen geführt werden will, deren Gültigkeit wir behaupten können, als zu solchen, deren experimentelle Prüfung sich vorzugsweise empsiehlt".

Diese Voraussetzungen zugegeben hängen nun die scheinbaren Umwandlungen aller Lichter oder Lichtgemische in einfacher Weise untereinander zusammen; und hat man die Umwandlung dreier verschiedener, beliebiger Lichter bestimmt, so ist auch die eines jeden beliebigen andern Lichtes fixiert, denn es läßt sich nach den Graßmannschen Sätzen einer linearen Funktion der drei bekannten Lichter gleichsetzen. sonderes Interesse hätten nun diejenigen Lichter, welche im Sinne der Young-Helmholtzschen Dreifarbentheorie nur auf eine Komponente wirken (Rot, Grün oder Violett) und deshalb bei der Umstimmung zwar eine Intensitätsänderung, sonst aber keine farbige Modifikation, also auch keine Verschiebung auf der bekannten Farbentafel erleiden würden. Verf. nennt solche hypothetische Punkte der Farbentafel "invariable Ob es solche nur auf eine Komponente wirkende Lichter gibt, sei nicht von vornherein zu entscheiden; die ausgeführte mathematische Betrachtung gäbe aber eine Handhabe zur Berechnung ihres Ortes auf der Farbentafel. Wären hernach drei solcher invariabler Punkte bekannt (und mehr könne es der Natur des Problems nach nicht geben), so wäre das ganze System der Verschiebungen bei einer bestimmten Umstimmung erschlossen. Insbesondere aber verspricht sich Verf. aus der Berechnung der invariabeln Punkte aus einem größeren

Versuchsmaterial ein wertvolles Kriterium für die Richtigkeit der Grundvorstellungen, die er zu seinem Ausgangspunkt genommen hat (die Dreifarbentheorie).

Die wenigen Bemerkungen über die zweite Seite des Problems, nämlich wie die Stimmungen des Sehorgans vor sich gehen, sind durch die unten besprochenen Arbeiten fraglich geworden und sollen daher nicht weiter ausgeführt werden.

H. Breyer.

- C. Hess. Zur Kenntnis des Ablaufs der Erregung im Sehorgan. Zeitschr. f. Psychol. u. Physiol. d. Sinnesorg. 27. Bd. 1902.
- Untersuchungen über das Abklingen der Erregung im Sehorgan nach kurzdauernder Reizung. Pflügers Archiv f. d. g. Physiol. 95. Bd. 1/2. Bonn 1903.

Die erste Arbeit ist zum großen Teil ausgefüllt durch eine Polemik gegen v. Kries, die hier wenig interessieren dürfte. Im übrigen befassen sich beide Abhandlungen mit dem Studium ein und derselben bisher unbekannten Nachbildererscheinung. Verf. erzeugt die Nachbilder einfach, indem er einen hellen, geeignet beleuchteten Kartonstreifen von 4-6 mm Breite mit mäßiger Geschwindigkeit (10-20 cm in der Sekunde) vor einem gleichmäßig dunkeln Hintergrunde vorüberführt; das Auge ist dabei ruhig geradeaus gerichtet. Es zeigen sich nach Hess 6 Phasen des Nachbildes: wird als 1. Phase die primäre Erregung bezeichnet, so folgt als 2. Phase ein kurzes dunkles Intervall, dunkler als die Umgebung; 3. Phase ein kurzdauerndes, helles, zur Reizlinie im allgemeinen (außer bei roter Reizlinie) gegenfarbiges Nachbild; 4. Phase ein länger dauerndes dunkles Intervall, ebenfalls dunkler als die Umgebung; diese alle im Verlauf der ersten Sekunde; gegen Ende der ersten Sekunde entwickelt sich als 5. Phase ein 4-5 Sekunden dauerndes, der Reizlinie gleichgefärbtes, wenig gesättigtes Nachbild als heller Streifen in dunklerer Umgebung; in der 9.—12. Sekunde etwa verläuft die 6. Phase als wiederum dunkler Streifen. Die 3. Phase tritt im fovealen Gebiet etwas später auf als im extrafovealen, daher ist das Nachbild an dieser Stelle konkav zum primären Streisen ausgebuchtet, auch ist es hier etwas schmäler; sowie das foveale Gebiet passiert ist, wird die 3. Phase wieder geradlinig. Zur Orientierung über den Ort des fovealen Bezirks auf dem dunkeln Hintergrunde benutzt Verf. ein kräftiges, lange bleibendes Nachbild von einem Ringe, dessen Größe so gewählt wird, daß er bei Fixierung des Mittelpunktes den fovealen Bezirk gerade umgrenzt (bei 1 m Entfernung vom Auge etwa 35-45 mm Lichtweite des Ringes). Es lasse sich dann beobachten, daß der geschilderte Typus des Abklingens für den nur Zapfen tragenden fovealen Bezirk ganz der gleiche sei wie für die peripheren Teile der Retina (was v. Kries bestreitet).

Je schwächer die Helligkeit der Reizlinie ist, desto später tritt die 3. Phase ein. Verwendet Verf. einen Kartonstreifen, dessen Helligkeit nach dem einen Ende hin allmählich abnimmt, so macht das Nachbild der 3. Phase mit dem Reizstreisen einen Winkel, dessen Spitze am hellen Ende des Reizstreisens liegt.

Die dunkeln Phasen 2, 4 und 6 (dunkler als der übrige Hintergrund) werden infolge Simultankontrastes von Partien eingefaßt, die heller sind als der übrige Grund. Wird daher eine in der Mitte unterbrochene Lichtlinie als Reizstreifen verwendet, so zeigen sich an dem der Lücke entsprechenden Orte, auch wenn er über die Fovea geführt wird, während der Phasen 2, 4 und 6 helle Nachbilder.

H. Breyer.

E. Hering. Über die von der Farbenempfindlichkeit unabhängige Änderung der Weißempfindlichkeit. Pflügers Archiv f. d. g. Phys. 94. Bd. S. 533. Bonn 1903.

Verf. ermüdet eine Netzhautstelle durch weißes Licht, läßt hernach auf diese und auf eine unmittelbar benachbarte frische Stelle dasselbe farbige Licht einwirken und findet dann, daß die nicht ermüdete Stelle die Farbe auffallend weißlicher, d. h. weniger gesättigt, sieht. Unterschied ist bei kurzwelligen Farben größer als bei langwelligen.) Durch Verstärkung des einen (reagierenden) oder Schwächung des andern (Vergleich-) Lichtes müßte es nach der Dreifarbentheorie möglich sein, beide Lichter gleich, d. h. gleich hell, gleich gesättigt und in etwa demselben Farbtone zu sehen. Das gelingt aber nicht; in Wirklichkeit ist, gerade wenn die Helligkeit subjektiv gleichgemacht wird, der Unterschied in der Schönheit und Sättigung der Töne besonders überraschend. Der stäbchenfreie, foveale Netzhautbezirk verhält sich darin ebenso wie der übrige Teil, auch ihm kommt eine von der Farbenempfindlichkeit unabhängige Änderung der Weißempfindlichkeit zu. Beziehung auf die Ausführung der Versuche muß auf die Arbeit selbst verwiesen werden.

Verf. legt dar, daß sich diese Beobachtungen nicht erklären lassen durch die Young-Helmholtzsche Dreifarbentheorie und ihre Modifikationen; ohne weiteres verständlich sind sie aber nach des Verfs. Gegenfarbentheorie, "wonach eine Sehfeldstelle, welche weiß bezw. schwarz empfindet, dabei nur für weißes Licht und die weiß wirkende Komponente des Reizwertes farbiger Lichter ermüdet bezw. empfindlicher wird, nicht aber zugleich auch für die farbig wirkende Komponente jenes Dabei sind indessen noch die Gesetze der sogenannten Wechselwirkung der Netzhautstellen zu berücksichtigen: "Auf die Zustandsänderung, welche ein Element des somatischen Sehfeldes unter der Einwirkung eines z. B. blauen Lichtes erfährt, und an welche sich die blaue Empfindung knüpft, antwortet das ganze somatische Sehfeld mit einer gegensinnigen Änderung, welche der gegenfarbigen, also gelben Empfindung entspricht, und jedes andere jetzt die Netzhaut treffende Licht wirkt infolge dieser chromatischen Umstimmung des somatischen Sehfeldes so, als hätte es einen positiven Zuwachs an gelber Valenz, bezw. einen negativen Zuwachs an blauer Valenz erfahren. Diese Umstimmung ist am größten in unmittelbarer Nähe des von dem blauen Lichte alterierten Sehfeldelementes und nimmt ab mit der Entfernung von dem-Sie hat außerhalb des Bezirks der vom blauen Lichte direkt selben.

alterierten Sehfeldelemente die als Simultankontrast bekannten Erscheinungen zur Folge, innerhalb jenes Bezirks aber eine, überdies mit der Dauer der Einwirkung des blauen Lichtes schnell wachsende Schwächung seiner Blauwirkung." (Die Dreifarbentheorie bietet für die Erscheinungen des Kontrastes nur eine psychische Interpretation.)

H. Breyer.

#### Neue Bücher.

Dr. Lüppo-Cramer. Die Trockenplatte, ihre Eigenschaften und ihre Behandlung in der photographischen Praxis. (Photographische Bibliothek. Bd. 17. Berlin, Gustav Schmidt, 1903.)

"Das Werkchen wendet sich weniger an Anfänger, sondern will dem mit den Grundzügen der Photographie bereits Vertrauten nützliche Winke und in gedrängter Kürze auch einen Überblick über den gegenwärtigen Stand der wissenschaftlichen Begründung des modernen Negativ-Prozesses geben." Mit diesen Worten übergibt der Verfasser seine Arbeit der Öffentlichkeit. Man kann sagen, daß das kleine Buch den ersten Teil seines Programmes wohl erfüllt. Es gibt in der Tat den mit den Grundzügen der Photographie bereits Vertrauten nützliche Winke, wenn darunter diejenigen Amateure verstanden werden, die von Chemie und Physik nichts verstehen, aber doch schon ein wenig photographiert haben und sich nun im allgemeinen orientieren möchten über die verschiedenen Arten von Trockenplatten, die im Handel sind, auch über verschiedene Entwickler ein kräftig Wörtlein hören und Dinge wie Empfindlichkeit, Schleier, Gradation, Solarisation, Orthochromatik, Lichthofbildung u. s. w. ungefähr erklärt haben möchten.

Weniger aber wird man finden können, daß das Buch einen Überblick über den gegenwärtigen Stand der wissenschaftlichen Begründung des modernen Negativ-Prozesses gibt. Denn in Bezug hierauf begnügt sich der Verfasser, die sechs von Stas unterschiedenen Modifikationen des Bromsilbers aufzuzählen, ohne übrigens anzugeben, wie dadurch der moderne Negativ-Prozeß eine wissenschaftliche Begündung erführe. Die Natur des latenten Bildes ist nach Ansicht des Verfassers "nichts weniger als bekannt" und die photochemische Wissenschaft überhaupt "noch ein sehr dunkles Gebiet." Über die Vorgänge bei der Reifung der Emulsion und über den Zusammenhang zwischen Korngröße und Empfindlichkeit erfährt man nichts. Das Kapitel über die Entwicklung zeichnet sich auch weniger durch wissenschaftliche Gründlichkeit aus, erfreut aber durch einen gewissen Humor der Darstellung. Was weiterhin über Fixierung, Verstärken und Abschwächen, über farbenempfindliche, lichthoffreie und Diapositiv-Platten gesagt wird, bekundet die breite Erfahrung des Verfassers und wird wohl vielen bequeme Belehrung bieten können. Baur.

Für die Redaktion verantwortlich: Dr. E. ENGLISCH in Stuttgart.

# Zeitschrift für wissenschaftliche Photographie, Photophysik und Photochemie

I. Band. 1903. Heft 8.

# Eine Reihe von Filtern zur Erzeugung von homogenem Licht.

Von J. Hartmann.

Zur Herstellung nahe monochromatischen Lichts, wie es bei verschiedenen optischen Arbeiten, namentlich bei Interferenzversuchen und mikroskopischen Messungen gebraucht wird, bediente man sich, wo die Anwendung der Natriumflamme nicht ausreichte, bisher meistens prismatischer Zerlegungsapparate, wie dieselben z. B. von Wülfing 1) beschrieben worden sind. Diese Apparate ermöglichen es, aus dem kontinuierlichen Spektrum irgend einer Lichtquelle einen beliebig eng begrenzten Bereich auszuschneiden; sie haben aber den Übelstand, daß dieses Licht, sobald es einigermaßen homogen sein soll, nur sehr geringe Intensität besitzt. Hierzu kommt noch, daß die Anwendung dieser wenig handlichen Apparate sehr un-Besonders nützlich erweist sich die Verwendung homogenen Lichts auch bei der Untersuchung von Objektiven, da man hierdurch den Einfluß der chromatischen Aberration völlig von den anderen Fehlern zu trennen vermag. Mit derartigen Untersuchungen beschäftigt, habe ich daher versucht, homogenes Licht von größerer Intensität auf anderem Wege herzustellen, und es ist mir dies durch die Verbindung der Quecksilberbogenlampe mit verschiedenen Strahlenfiltern gelungen. Da das von mir angewandte Verfahren außerordentlich einfach ist und, wo es an dem zum Betriebe der Bogenlampe nötigen Starkstrom fehlt, auch Geißlersche Röhren mit Wasserstoff, Helium oder Quecksilber, sowie die Funkenspektra von Metallen, ja selbst bengalische Flammen bei passender Abänderung der Filter als Lichtquelle dienen können, so will ich die von mir benutzten Absorptionsfilter hier kurz beschreiben:

 $\mathsf{Digitized} \; \mathsf{by} \; Google$ 

<sup>1)</sup> N. Wülfing, Spektralapparat für monochromatisches Licht. N. Jahrb. f. Mineral, Bd. 12. S. 343. 1898.

Die Spektra 1—8 der beigefügten Tafel wurden mit dem Spektrographen Nr. I des Astrophys. Observatoriums (ein Flintprisma) auf einer Perchromoplatte von Perutz aufgenommen.

Nr. 1 und 8 zeigen das Spektrum der Quecksilberlampe bei kurzer Belichtung; Nr. 1 15 Sek., Nr. 8 20 Sek.

In den Spektren 2-7 ist durch Zwischenschaltung der Filter jedesmal nur eine der Hauptliniengruppen des Spektrums zur Wirkung gelangt.

	- λ3650		1404	4359	4916	5461 5790
,		1	1   <b>   </b>	1	1	
1.		1	1 111	•	,	, ,
<b>2</b> .	11					
<b>3</b> .			li			
4.				1	•	
<i>5</i> .						
<b>6</b> .						
<b>7</b> .						i
<b>8</b> .	11	!	1 111	1	1	1 1

Nr. 2. Methylviolett + Nitrosodimethylanilin in getrennten Küvetten. Das Methylviolett 4 R (Berliner Anilin-A.-G.) in sehr verdünnter Lösung, das Nitrosodimethylanilin so viel sich in kaltem Wasser schnell löst, beides in ca. 12 mm dicker Schicht; letztere Substanz wurde von Wood eingehend untersucht. Dieses Filter wirkt vorzüglich, es schneidet — abgesehen von roten Strahlen, die photographisch unwirksam sind, und auch im Lichte der Lampe nicht vorkommen — alle Strahlen größerer Wellenlänge völlig ab und läßt nur die drei Linien  $\lambda$  3650, 3655 und 3663 kräftig durch; Belichtungszeit 3 Min.

Nr. 3. Methylviolett + Chininsulfat (getrennt). Das Methylviolett wird hier in so starker Konzentration genommen, daß die Linien bei  $\lambda$  4359 ausgelöscht werden, das Chininfilter löscht die

Linien bei  $\lambda$  3650 aus, und das kombinierte Filter läßt, wie die Tafel zeigt, nur  $\lambda$  4047 und 4078, bei starker Belichtung auch  $\lambda$  3984 durch. Belichtung 4 Min.

- Nr. 4. Kobaltglas + Äskulinfilter. Diese Kombination wirkt ganz hervorragend gut, sie läßt die intensive Linie  $\lambda$  4359 nebst ihren beiden Begleitern fast ungeschwächt durch und schneidet alle anderen Strahlen völlig ab. Belichtung 30 Sek.
- Nr. 5. Guineagrün B extra (Berliner Anilin-A.-G.) + Chininfilter. Das Guineagrün läßt bei hinreichender Konzentration nur die wenig intensive Quecksilberlinie  $\lambda$  4916, allerdings auch etwas geschwächt, durch, schneidet aber die benachbarten äußerst intensiven Linien  $\lambda$  4359 und  $\lambda$  5461 gänzlich ab. Außer einem photographisch unwirksamen Streifen im Rot läßt dieses Filter nur noch die ultraviolette Gruppe bei  $\lambda$  3650 durch, und es könnte daher auch an Stelle des Nitrosodimethylanilins als Ultraviolettfilter (in Verbindung mit Methylviolett) verwendet werden; die Durchlässigkeit des Nitrosodimethylanilins für Ultraviolett ist jedoch erheblich größer. Schneidet man durch das Chininfilter die ultravioletten Linien ab, so läßt die Kombination nur die Linie  $\lambda$  4916 durch. Belichtung 5 Min.
- Nr. 6. Neptungrün S (Bayer, Elberfeld) + Chrysoidin. Man trägt in eine schwache Chrysoidinlösung, welche nur das gelbe Linienpaar bei  $\lambda$  5790 und die grüne Linie  $\lambda$  5461 durchläßt, so viel von dem grünen Farbstoff ein, bis die gelben Linien verschwinden. Dieses Filter schwächt auch die Linie  $\lambda$  5461 schon etwas, und es wird bei der Durchprüfung einer größeren Anzahl von Farbstoffen wohl möglich sein, das Neptungrün durch eine noch besser wirkende Substanz zu ersetzen; in erster Linie würden etwa Echtgrün, Indulin und Diphenblau in Frage kommen. Das Spektrum Nr. 6 ist 1 Min. belichtet.
- Nr. 7. Chrysoidin + Eosin. In die schwache Chrysoidinlösung trägt man so viel Eosin ein, bis die Linie  $\lambda$  5461 verschwindet. Dieses Filter wirkt sehr gut. Belichtung 2 Min.

Einen Teil der bei dieser Untersuchung benutzten Farbstoffe hat mir Herr Dr. Eberhard aus seiner großen Sammlung freundlichst zur Verfügung gestellt.

Potsdam, Astrophys. Observatorium, August 1903.

(Eingegangen am 15. August 1903.)

## Notiz über die Absorption des Tartrazins.

Von J. Precht.

Bei Durchführung spektroskopischer Arbeiten in Gemeinschaft mit C. Runge habe ich gelegentlich mit Tartrazin gefärbte Gelatinefolien zur Absorption des Blau und Violett der zweiten Ordnung eines Gitterspektrums probiert. Das Tartrazin ist bekanntlich jener sehr rein gelbe Farbstoff, der neuerdings viel zur Herstellung von Gelbscheiben für gewöhnliche photographische Zwecke verwendet wird und der auch zum Färben der Schicht solcher orthochromatischer Platten dienen kann, die ohne Gelbscheibe benutzt werden Sein Vorzug besteht darin, daß er alle anderen Farben als Blau und Violett mit sehr wenig geschwächter Helligkeit durchläßt. Es hat sich nun ergeben, daß in spektroskopischer Beziehung das Tartrazin sich ähnlich dem von Wood untersuchten Nitrosodimetylanilin verhält, denn es ist für einen Teil des Ultraviolett gut durch-Seine Absorption, die natürlich mit der Konzentration des Farbstoffes etwas veränderlich ist, reicht im wesentlichen von 4950 bis 3625, abgeschwächt bis 3525. Zum Abschneiden der zweiten Ordnung ist es also für sich allein nicht brauchbar, doch ist bemerkenswert, daß das Maximum der Eigenempfindlichkeit von Bromsilbergelatine vollständig in das Absorptionsband hineinfällt.

Da optische Gläser ungefähr bis zur Wellenlänge 3300 durchlässig sind, so liegt die Möglichkeit vor, daß auch bei gewöhnlichen photographischen Arbeiten ein Teil des Ultraviolett durch das Tartrazinfilter hindurch auf die Platte einwirkt, wenn auch der geringeren Ultraviolettempfindlichkeit des Bromsilbers wegen in abgeschwächtem Maße. Bei manchen anderen gelben Farbstoffen zeigen sich ähnliche Verhältnisse.

(Eingegangen am 1. September 1903.)

# Die Methode der verzögerten Entwicklung.

Von J. Precht.

Durch eine von mir angegebene Methode der verzögerten Entwicklung ist die Aufmerksamkeit auf die mannigfaltige Anwendbarkeit eines Verfahrens gelenkt worden, das in anderen Formen zwar seit langem bekannt ist, dessen ausgedehnte praktische Benutzung indessen durch die unzureichende Kenntnis seiner Leistungsfähigkeit und seiner Grenzen bisher verhindert zu sein scheint. Diese Lücke habe ich versucht auszufüllen, nachdem an anderer Stelle die Bedeutung der verzögerten Entwicklung für die Solarisation von Bromsilbergelatine dargelegt ist. 1) Was leistet die Methode im Gebiet der normalen Belichtung und in dem der (nicht solarisierenden) Überbelichtung?

Die Untersuchung hat, auch wenn man, wie es sich von selbst empfiehlt, normale und verzögerte Entwicklung nebeneinander durchsührt, mit der Schwierigkeit zu kämpsen, daß die gleichen Belichtungen  $(i \cdot t)$  entsprechenden Schwärzungen durch die Zusammensetzung der Entwicklerlösungen und die Dauer ihrer Einwirkung in ihrem gegenseitigen Verhältnis beträchtlich verändert werden können. Um Übersicht zu gewinnen, sind daher die Versuche so eingerichtet, daß die normale Entwicklung möglichst günstig, die verzögerte möglichst ungünstig abschneiden muß. Man wird daher in den Anwendungen die Vorteile der verzögerten Entwicklung im allgemeinen größer finden. Demgemäß ist für die normale Entwicklung ein weich arbeitender Entwickler geringer Konzentration während kurzer Zeit benutzt (Edinollösung 1:25, Dauer der Einwirkung 90 Sek.), während für die verzögerte Entwicklung derselbe Entwickler mit verhältnismäßig geringer Menge Verzögerungsmittel (0,8 g Acetonsulfit auf 100 verdünnte Lösung) diente, der die achtfache Zeit, also 12 Minuten einwirkte. In der Praxis wird man die Quantität Verzögerungsmittel, wie die Dauer der Entwicklung natürlich von Fall zu Fall ändern.

Die 104 Aufnahmen, deren Ausmessung unsere Versuchsresultate ergibt, sind sämtlich auf einer einzigen Emulsionshaut (Format 13 × 18) von vorher erprobter Zuverlässigkeit hergestellt (Edwards Instantaneous Film). Die Belichtung erfolgte für je zwei Streifen, entsprechend der normalen und verzögerten Entwicklung, gleichzeitig, und zwar in einer Schiebekassette mit Centimeterteilung. Vier Serien umfassen das ganze Belichtungsgebiet: die Schwellenserie von 0,8 bis 5,2 H.M.S; Serie der Normalbelichtung von 6,4

<sup>1)</sup> Precht, Phys. Zeitschr. 3. S. 426, 1902 und Verhandlungen des Kongresses für angewandte Chemie, Photochem. Sektion, Berlin 1903 (im Druck). Referat in Chemiker-Zeitung 1903. Nr. 48. S. 596.

bis 485 H.M.S.; Serie der Überbelichtung und neutralen Zone von 300 bis 58 300 H.M.S.; Solarisationsserie von 27000 bis 770000 H.M.S.

Als Lichtquellen dienten für kleine und mittlere Belichtungen die Sensitometerlampe nach Englisch und die gewöhnliche Hefnerlampe, für große Lichtmengen Magnesiumband, das in der von Englisch für ähnliche Zwecke als hinreichend konstant ausprobierten Form zur Anwendung kam und mit dem von Eder bestimmten Helligkeitswert in Rechnung gesetzt wurde. weichungen, die etwa durch die Anwendung des Magnesiumbandes bedingt werden, können hier außer Betracht bleiben, da sie sich auf sehr große absolute Werte der Lichtmengen beziehen; dagegen sind durch die Versuchsanordnung bei großen Lichtmengen Fehler bedingt, die eine Besprechung erfordern. Ist nämlich der Abstand der Lichtquelle klein gegen die größte Ausdehnung der empfindlichen Schicht (13 cm), so werden bei Benutzung der Schiebekassette nur die mittleren Teile die volle Intensität erhalten. Wie die Rechnung ergibt, sind die Abweichungen der Intensität für die seitlichen Teile der Schicht bei I m Abstand der Lichtquelle noch so gering, daß sie außer Betracht bleiben können. Selbst für 50 cm Abstand ist der Unterschied im ungünstigsten Falle erst 1,4%; für den kleinsten benutzten Abstand von 20 cm, der bei der Solarisationsserie angewandt werden mußte, erreicht die größte Abweichung  $9^{0}/_{0}$ Natürlich sind überall bei 50 und 20 cm die korrigierten Intensitätswerte eingesetzt. Aus dem Verlauf der Beobachtungen ergibt sich, daß bei großen Lichtmengen die Schwärzung für die Anfangswerte der Serie zu groß, für die Endwerte zu klein gefunden Daher sind die Belichtungen so gewählt, daß sie für aufeinander folgende Serien übereinander greifen. Durch graphische Interpolation resultieren dann die richtigen Mittelwerte.

Die Auswertung der fertigen Streifen geschah mit dem Martensschen Polarisationsphotometer unter Einschaltung passend gewählter Hilfsplatten. Bestimmt wurde die *relative Dichtigkeit* nach der Bezeichnung von Martens und Michéli,¹) die sich aus zwei Winkelmessungen ergibt nach der Formel

$$D_r = 2 (\lg \lg \alpha_{ag} - \lg \lg \alpha_s).$$

Dabei bezeichnet  $\alpha_{ag}$  den Drehungswinkel des Nikols bei Einstellung auf gleiche Helligkeit für das zu messende Stück, während

<sup>1)</sup> Martens und Micheli, Arch. de Genève (4) 11. 1901. S. 472-487.

 $a_s$  den gleichen Winkel für ein unbelichtetes, aber entwickeltes Stück derselben Schicht bedeutet. Jede Winkelmessung ist das Mittel aus fünf Einstellungen. Der maximale mittlere Fehler von  $D_r$  berechnet sich aus den Beobachtungen zu  $2,4^{\,0}/_{0}$ . Die Resultate sind in den folgenden Tabellen zusammengestellt.

Zur Erleichterung der Übersicht sind die Beobachtungen in der beigegebenen Kurventafel in der Weise dargestellt, daß die Ordinaten die relative Dichtigkeit, die Abszissen die Logarithmen

Serie I.

$i \cdot t$	$\log i \cdot t$	$D_r$ normal	D <sub>r</sub> verzögert
H.M.S.			
0,08	0,9031-2	0,056	0,000
0,16	0,2041-1	0,211	0,016
0,24	0,3802—1	0,280	0,051
0,32	0,5052-1	0,360	0,073
0,40	0,6021-1	0,434	0,113
0,80	0,9031-1	0,595	0,249
1,2	0,0792	0,807	0,388
1,6	0,2041	0,917	0,500
2,0	0,3010	1,000	0,555
2,8	0,4472	1,138	0,686
3,6	0,5563	1,190	0,718
4,4	0,6435	1,246	0,778
5,2	0,7160	1,320	0;831

Serie II.

i•t	$\log i \cdot t$	$D_r$ normal	D <sub>r</sub> verzögert
H.M.S.			
6,4	0,8062	1,531	1,038
12,8	1,1072	1,751	1,304
19,2	1,2833	1,832	1,433
25,6	1,4082	1,894	1,524
32,0	1,5052	1,922	1,581
52,0	1,7160	1,984	1,692
72,0	1,8573	2,023	1,793
92,0	1,9638	2,050	1,851
171,7	2,2348	2,119	1,954
251,1	2,3999	2,153	1,986
329,9	2,5184	2,188	1,966
407,9	2,6106	2,198	1,986
485,2	2,6859	2,163	2,032

Serie III.

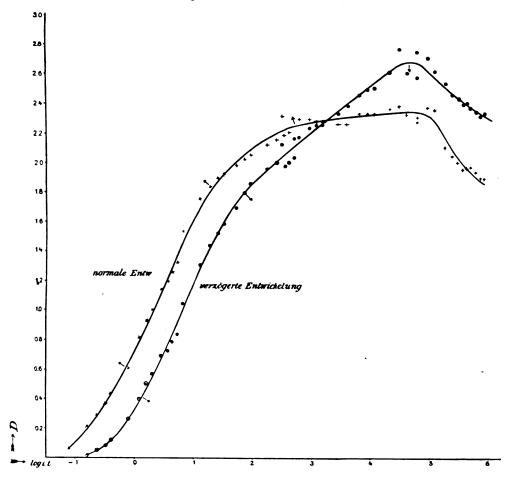
i•t	$\log i \cdot t$	Dr normal	D <sub>r</sub> verzögert
H.M.S.			
300	2,4771	2,305	2,117
600	2,7782	2,288	2,172
900	2,9542	2,286	2,230
I 200	3,0792	2,277	2,245
1 500	3,1761	2,272	2,240
2 700	3,4314	2,255	2,329
3 900	3,5911	2,255	2,385
6 300	3,7993	2,334	2,450
8 700	3,9395	2,334	2,488
11 100	4,0453	2,334	2,501
20 568	4,3132	2,357	2,596
39 505	4,5967	2,318	2,603
58 284	4,7656	2,272	2,575

Serie IV.

i•t	$\log i \cdot t$	Dr normal	Dr verzögert
H.M.S.			
27 540	4,4400	2,379	2,768
56 520	4,7522	2,300	2,743
86 490	4,9370	2,366	2,702
117 360	5,0695	2,354	2,610
178 200	5,2509	2,100	2,527
239 520	5,3794	2,041	2,456
300 000	5,4 <b>7</b> 7 I	1,997	2,431
359 280	5,5554	1,947	2,390
415 800	5,6189	1,959	2,401
469 440	5,6716	1,970	2,367
576 600	5,7609	1,930	2,338
678 240	5,8314	1,890	2,311
771 120	5,8871	1,890	2,333

der wirksamen Belichtungen (Intensität mal Zeit) bedeuten. Bei der Diskussion der Resultate an der Hand der Kurven ist zu beachten, daß die absoluten Werte der Dichtigkeiten nicht sehr viel besagen können, da man sie durch anders gewählte Entwicklungszeiten und andere Zusammensetzung der Entwickler, wie schon anfangs hervorgehoben, beträchtlich beeinflussen kann. Sichere Schlußfolgerungen ergeben sich dagegen aus dem Verlauf der Beobachtungen bei normaler und verzögerter Entwicklung, besonders wenn man

bedenkt, daß hier die normale Entwicklung sich in ihrem Charakter schon der verzögerten nähert, die beobachtbaren Unterschiede also meist noch stärker hervortreten werden. Im allgemeinen verläuft bei der gewöhnlichen Art der Entwicklung für große Lichtmengen die Kurve noch mehr parallel der Abszissenaxe, die Ordinaten sind



größer und die Kurve steigt im Gebiet der normalen Belichtung steiler an. Den Differentialquotienten  $\frac{d D_r}{d \log i \cdot t}$  kann man als "Abstufung" oder in Analogie mit physiologischen Benennungen als "Unterschiedsempfindlichkeit" bezeichnen. Dann lassen sich die Ergebnisse folgendermaßen zusammenfassen:

1. Nach dem Schwellenwert beurteilt erscheint die Empfind-

lichkeit der Platte bei verzögerter Entwicklung vermindert. In der Nähe der Schwelle verliert man an Abstufung.

- 2. Im Gebiet der normalen Belichtung ist die Unterschiedsempfindlichkeit bei normaler und verzögerter Entwicklung im wesentlichen gleich. Hier hat indessen die verzögerte Entwicklung den Nachteil, daß sie beträchtlich geringere Dichtigkeiten liefert.
- 3. Von etwa 450 H.M.S. ab, das heißt für das Ende der normalen und das ganze Gebiet der Überbelichtung gewinnt man bei verzögerter Entwicklung ganz außerordentlich an Abstufung bei beträchtlichen Werten der Dichtigkeit. Die ganze sogenannte neutrale Zone der normalen Entwicklung (Differentialquotient nahe Null) löst sich bei verzögerter Entwicklung in ein gleichmäßig gut abgestuftes Gebiet auf. In dem untersuchten Fall reicht dieser Bezirk bis etwa 39000 H.M.S. In diesem großen Bereich tritt der Nutzen verzögerter Entwicklung am meisten hervor.
- 4. Die Solarisationsgrenze kann, wie schon früher erwiesen, durch verzögerte Entwicklung bedeutend zurückgedrängt werden; doch hängt die Lage der Grenze nach den Untersuchungen von Englisch¹) so sehr von den absoluten Intensitätswerten ab, daß hier unter Umständen, wie die Kurven zeigen, bei verzögerter Entwicklung die Solarisation sogar früher beginnen kann.

(Eingegangen am 27. August 1903.)

# Über Tiefenvorstellung und Tiefenwahrnehmung und ihre Beziehung zur stereoskopischen Photographie.

Von R. Kothe (Bonn a./Rh.)

Mit 3 Abbildungen.

Die Photographie hat sich erst verhältnismäßig spät in der Medizin einzubürgern vermocht. Die allgemeine Verbreitung, welche sie jetzt in allen medizinischen und anderen wissenschaftlichen Instituten gefunden hat, hängt, wie mir scheint, hauptsächlich mit der Einführung der modernen Objektive, der Anastigmate, zusammen, die von Dr. Rudolph (Jena) im Jahre 1890 berechnet worden sind. Mit Hilfe dieser in vollkommenster Weise korrigierten Linsen war es

<sup>1)</sup> Englisch, diese Zeitschrift in einem späteren Heft.

nun möglich geworden, haarscharf bis zum Rand ausgezeichnete Platten zu erhalten; und es ließen sich nun von lebenden und leblosen Objekten Bilder herstellen, die in bezug auf absolute Naturtreue fast nicht mehr übertroffen werden können.

So war es auch kein Wunder, daß zur graphischen Darstellung wissenschaftlicher Werke die photographischen Reproduktionsversahren (Lichtdruck, Zinkographie, Autotypie, Heliogravüre), weil sie eine viel größere Objektivität als die früher gebräuchlichen "subjektiven" Versahren (Holzschnitt, Kupferstich, Steindruck) garantieren, mehr und mehr zu Ansehen gelangten. Als neueste Vervollkommnung muß das sogenannte Rotationsversahren bezeichnet werden, welches ermöglicht, direkte photographische Kopien, die ja die Feinheiten des Negativs am besten wiedergeben, in großer Auslage herzustellen.

Allein auch die besten ebenen Photogramme, resp. photographischen Reproduktionen müssen da versagen, wo es sich um die Wiedergabe komplizierter räumlicher Verhältnisse handelt. Gewiß wird derjenige, dessen Blick durch lange Erfahrung und große Übung geschult ist, mittels bestimmter Hilfsmomente, auf die wir gleich zu sprechen kommen, imstande sein, auch aus einfachen Photogrammen sich bis zu einem gewissen Grade eine genügende Vorstellung von dem körperlichen Bild des Objektes zu verschaffen. Doch kann ein einzelnes ebenes Bild uns von der körperlichen Form eines Gegenstandes niemals in so vollkommener Weise unterrichten, als die Betrachtung des Gegenstandes selbst. wissenschaftlichen Aufnahmen macht sich dieser Mangel der einfachen Photographie oft recht unangenehm fühlbar. Wie allgemein bekannt, sind wir aber mit Hilfe der stereoskopischen Photographie in der Lage, jeden Gegenstand in vollkommen naturgetreuer Plastik zur Darstellung zu bringen. Die Stereoskopie, früher mehr als eine hübsche Spielerei betrachtet, ist verhältnismäßig noch viel später als die gewöhnliche Photographie bei wissenschaftlichen, speziell medizinischen Aufnahmen zu allgemeiner Anwendung gelangt. Bei dem hohen Interesse aber, das sie jetzt beansprucht, werden einige theoretische und praktische Erörterungen hier wohl angebracht sein.

Ich kann Stolze<sup>1</sup>) nicht Recht geben, wenn er meint, daß "die Lehre von der Herstellung richtiger Stereoskopbilder und der angemessenen Betrachtung derselben fast völlig unabhängig von der Physiologie des Auges" sei. Vielmehr wird es, wie ich glaube, sehr

<sup>1)</sup> Stolze, Die Stereoskopie etc. Halle. Knapp. 1894. S. 4.

vorteilhaft sein, daß man sich zuerst darüber klar werde, worauf denn, wenn man einen körperlichen Gegenstand betrachtet, die Beurteilung der Tiefendimension beruht. Denn aus der Betrachtung der Hilfsmittel, deren wir uns zu diesem Zweck bedienen, werden wir manche Lehre und manchen Anhaltspunkt dafür gewinnen können, wie wir verfahren müssen, um die beiden stereoskopischen Halbbilder so herzustellen, daß sie uns in möglichst vollendeter Weise Aufschluß über die Ausdehnung eines Objektes in der dritten Dimension geben.

Von den Hilfsmitteln, die uns zur Kenntnis der Abstände der gesehenen Objekte vor unseren Augen gelangen lassen, sind nach Helmholtz<sup>1</sup>) zweierlei zu unterscheiden. Den einen liegen bestimmte sinnliche Empfindungen zu Grunde; sie geben uns daher eine wirkliche Wahrnehmung des Abstandes. Die andern Momente dagegen sind aus der Erfahrung genommen und geben uns also nur Vorstellungen des Abstandes; ihnen gehört alles an, was wir zu unterscheiden wissen in bezug auf die Tiefendimension des Gesichtsfeldes mit einem Auge, bei unbewegtem Kopfe, an Gegenständen, die weit genug entfernt sind, daß keine deutlich fühlbare Akkommodationsanstrengung für ihre Betrachtung stattfindet.

Diese letzteren Hilfsmittel, welche wir zunächst besprechen wollen, müssen offenbar die gleichen sein wie die, welche uns ermöglichen, beim Betrachten des flächenhaften Bildes eines körperlichen Objektes zur Kenntnis der Tiefendimension desselben zu gelangen.

Von diesen aus der Erfahrung genommenen Momenten kommt erstens die mitgebrachte Kenntnis von der Größe der gesehenen Objekte und die ihrer Form in Betracht.

Derselbe Gegenstand, aus verschiedener Entfernung gesehen, erscheint unter verschiedenen Gesichtswinkeln und gibt daher verschieden große Netzhautbilder. Daher kommt es, daß parallele Gerade im Bild nach einem Punkt (Fluchtpunkt) zusammenlaufen. Dieses Kleinerwerden der Bilder an sich gleicher Größen mit wachsender Entfernung wollen wir her als "perspektivische Verjüngung" bezeichnen. Aus der Größe des Netzhautbildchens eines gesehenen Gegenstandes von bekannter Größe können wir die Entfernung schätzen, in der er sich von uns befindet. Wir bekommen aber, wenn es sich um Gegenstände bekannter Größe handelt, gleichzeitig

<sup>1)</sup> Helmholtz, Handbuch der physiologischen Optik. 2. Aufl. 1896.

einen einigermaßen genügenden Aufschluß über die Größe der andern dargestellten Dinge. Aus derselben Rücksicht braucht der Maler Staffage (Menschen, Haustiere) für seine Landschaften, um die Größe der dargestellten Dinge kenntlich zu machen. In der wissenschaftlichen Photographie kann es vorkommen, daß z. B. ein anatomisches Praparat abgebildet werden soll, das sich besonders durch außergewöhnliche Kleinheit oder Größe auszeichnet. Um nun dieses Größenverhaltnis zur Darstellung zu bringen, muß man als Vergleichsobjekt dasselbe Organ von normaler Größe gleichzeitig mit ausnehmen. Schmorl<sup>1</sup> hat in seinem stereoskopischen Atlas des Herzens den richtigen Weg eingeschlagen, daß er stets das Präparat in derselben Entfernung von der Camera aufstellte und dieselbe Brennweite benutzte; alle Bilder können daher hier in bezug auf ihre Größe unmittelbar miteinander verglichen werden. Handelt es sich um kleinere Organe, z. B. das Auge, so stellt man nach dem Vorschlag von Elschnig<sup>2</sup>) die Photogramme in natürlicher Größe her.

Die Lehre von der Kunst, Gegenstande so abzubilden, wie sie dem Auge des Beobachters von einem bestimmten Punkt aus nach Größe und Gestalt erscheinen, nennen wir Linearperspektive. photographischen Aufnahmen bemerken wir sehr oft eine unnatürlich scheinende Übertreibung der linearen Perspektive. Besonders in Landschaften erscheinen häufig die Gegenstände im Vordergrund in ihrer Größe außerordentlich übertrieben, die im Hintergrund dagegen sind verschwindend klein; die rapide perspektivische Verkürzung erweckt den Eindruck, als ob sie viel weiter zurücklägen, als dies in der Natur wirklich der Fall ist. Solche scheinbare Unwahrheiten sind meist auf die Verwendung von Objektiven mit zu kurzer Brennweite (Weitwinkel) zurückzuführen. Man soll daher in der wissenschaftlichen Photographie, um die Unarten der übertriebenen photographischen Perspektive zu vermeiden, derartige kurzbrennweitige Linsen nicht anwenden. Man soll aber außerdem darauf achten, daß der Abstand zwischen Aufnahmeobjekt und Camera nicht zu klein sei; man gehe nicht naher an den Gegenstand mit dem Apparat heran, als dessen dreifache, mindestens aber zweisache Größe beträgt. Anderseits dürsen wir aber auch in dem



<sup>1)</sup> Schmorl, Stereoskopisch-photographischer Atlas der pathologischen Anatomie des Herzens und der größeren Blutgefäße.

<sup>2)</sup> Elschnig, Stereoskopische Photographie in natürlicher Größe. Eders photograph. Jahrbuch 1900.

Streben nach natürlicher Perspektive nicht zu weit gehen, weil sonst die Bilder flach werden.

Nicht nur die Kenntnis der Größe, sondern auch die der Form der gesehenen Objekte gibt uns Aufschluß über ihre Entfernung. Wenn einzelne Teile eines Gegenstandes durch einen andern verdeckt werden, so schließen wir, daß der deckende vor dem gedeckten liegt. Eine Vorstellung von der Körperform der auf Zeichnungen, Photogrammen etc. dargestellten Gegenstände gewinnen wir natürlich am leichtesten dann, wenn es sich um von Menschen gefertigte Gegenstände von gewisser Regelmäßigkeit handelt, deren Winkel rechte und deren Flächen Ebenen, oder zylindrische oder kugelige Flächen sind. Beim Betrachten von Zeichnungen stereometrischer Figuren erhalten wir die Vorstellung eines nach drei Dimensionen ausgedehnten Objektes; die perspektivische Zeichnung eines Hauses oder eines physikalischen Apparates verstehen wir ohne Schwierigkeit, selbst wenn sie recht verwickelte Verhältnisse darstellt. Indessen lassen mitunter selbst geometrisch einfache Zeichnungen von Körpern eine doppelte Auslegung zu, indem vorn und hinten in der Anschauung vertauscht werden kann. Beim Betrachten zweier stereoskopischer Zeichnungen erhalten wir jedoch sofort den richtigen körperlichen Eindruck: "Die schwarzen Linien erscheinen", wie sich Helmholtz anschaulich ausdrückt, "von der Fläche des Papiers losgelöst und durch den Raum hingezogen." Insbesondere werden wir aber natürlich bei Objekten von unregelmäßiger Form, wie Felsen, Gletschereis, Bäumen, Tieren, sowie besonders auch anatomischen Präparaten, auch durch die besten Zeichnungen oder Photogramme keine vollkommene Vorstellung von ihrer körperlichen Form erhalten, während diese in stereoskopischen Photogrammen in überraschender Naturwahrheit zur Darstellung gelangt.

Eine perspektivische Zeichnung wird nun ferner eine viel deutlichere Vorstellung von einem Gegenstand geben, wenn nicht nur die Umrisse desselben dargestellt, sondern auch Schlagschatten angebracht sind. Wenn die Verteilung von Licht und Schatten denjenigen Lichtdifferenzen entspricht, welche wir an Körpern zu sehen gewöhnt sind, so müssen wir den Eindruck des Körperlichen auch beim Betrachten ebener Bilder erhalten. Daher spielt auch die Beleuchtung in der Malerei und Photographie eine hervorragende Rolle. Welch plastischen Eindruck ein Gemälde durch Licht- und Schattenwirkung hervorzubringen vermag, das sehen wir z. B. an Michelangelos Deckenbildern in der Sixtinischen Kapelle. Der

Reiz eines Landschaftsphotogramms kann durch geschickt gewählte Sonnenbeleuchtung ungemein erhöht werden. Bei tiefem Sonnenstand werfen alle Dinge lange, ausdrucksvolle Schatten; es entsteht eine bessere Modellierung der Formen des Terrains und alles wird deutlicher und verständlicher.

Auch zum Gelingen wissenschaftlicher, bezw. medizinischer Photogramme trägt eine kräftige Schattengebung in hohem Maße bei. Der Stand der Sonne hat hier allerdings keine Bedeutung, da wir unsere Aufnahmen meist in nach Norden gelegenen Räumen machen; doch lassen sich auch hier große Lichteffekte erzielen. Für größere Gegenstände, bei denen es nicht darauf ankommt, feinere Höhenunterschiede deutlich hervortreten zu lassen, wählt man am besten eine angemessene Kombination von Ober-, Vorderund Seitenlicht. Je nach der beabsichtigten Wirkung kann man dabei die eine oder die andere Beleuchtungsart vorwiegen lassen. Auf diese Weise wird es nicht schwer fallen, bei Körperteilen, größeren Tumoren und Präparaten eine gute Modellierung zu er-Viel schwieriger ist es, flache Erhebungen plastisch zur Darstellung zu bringen. Dies gilt namentlich für alle diejenigen Hautkrankheiten, bei denen es sich um nur wenig prominente Veränderungen handelt (z. B. Lupus maculosus und exfoliativus, Lichen, Pityriasis, überhaupt alle abschuppenden Dermatosen, ferner multiple kleine Neubildungen der Haut, Naevi, sodann Narben, Geschwüre etc.). Großes Geschick erfordert zweisellos die photographische Wiedergabe der Struktur der normalen Haut; es ist daher auch nicht leicht, den Unterschied zwischen normaler und erkrankter Haut, zwischen Außenhaut und angrenzender Schleimhaut scharf herauszubringen.

Würde man in diesen Fällen von vorn beleuchten, so daß gar keine oder nur ganz kurze Schatten entstehen, so würde auf dem Photogramm von der charakteristischen Oberflächenbeschaffenheit der Gegenstände nichts zu sehen sein. Das Bild wäre flach, ohne Relief. Gerade bei solchen geringen Höhenunterschieden sind Schlagschatten ungemein wichtig. Man erreicht das nötige Relief durch rein seitliche oder Oberlichtbeleuchtung, oder eine Kombination von beiden. Am günstigsten wird es im allgemeinen sein, wenn das aufzunehmende Objekt vom Licht in einem Winkel von 30—40° getroffen wird. In einem Atelier mit Glaswand und Glasdach ist es, selbst mit Hilfe von Gardinen, schwierig, eine derartige einseitige Beleuchtung zu erzielen. Man wird daher besser solche Aufnahmen

in einem Zimmer vornehmen, das sein Licht durch ein einziges Fenster empfängt. Unter Umständen kann man auch mit Vorteil direkte, seitliche Sonnenbeleuchtung anwenden; doch darf man dabei die Helligkeitskontraste, welche auf der photographischen Platte noch verstärkt werden, nicht zu groß werden lassen. Sonst bekommt man die Lichter in kreidigem Weiß, die Schatten in detailloser Schwärze, auch wenn richtig exponiert wurde. Daher muß man gegebenenfalls die allzudunklen Schattenseiten durch Reflektoren aufhellen, damit die Schatten noch gut modelliert erscheinen. Auch wird es sich hier empfehlen, farbenempfindliche Platten wegen der korrekteren Wiedergabe der Tonwerte anzuwenden. Ich erhielt oft schöne, plastische Bilder mit guter Modellierung bei seitlicher Beleuchtung mit Sonnenlicht, das durch Seidenpapier gedämpft war. — Die Beleuchtung muß also jedem einzelnen Fall angepaßt werden, ein großer Teil des Erfolges hängt von ihr ab.

Das letzte von den der Erfahrung entnommenen Hilfsmitteln zur Beurteilung der Tiesendimension, die Lustperspektive, kommt für unsere Zwecke hier weniger in Betracht. Wir verstehen darunter "die Trübung und Farbenveränderung des Bildes ferner Objekte"; sie kommt durch den in der Atmosphäre fein verteilt enthaltenen Wasserdampf zustande. Je weiter entfernt die Objekte sind, oder je wasserreicher die vor ihnen liegende Luft ist, desto verschwommener wird ihre Form und desto stärker wird auch ihre Farbe verändert, entweder ins Bläuliche, wenn das Objekt dunkler, oder ins Rötliche, wenn es heller ist als die vor ihnen liegende Landschaft. diesen Veränderungen können wir uns nun ein Urteil über die Entfernung der Gegenstände von uns bilden. Die Luftperspektive verleiht also dem Naturbild Tiefe und Plastik. Diesen Effekt kann der Maler ohne weiteres wiedergeben; für ihn sind Schatten und Luftperspektive die Hauptmittel, um dem Bild Körper zu geben. Will der Landschaftsphotograph die Luftperspektive darstellen, so darf er nicht die gewöhnlichen Trockenplatten benutzen; denn der blaue Dunstschleier, der die Ferne einhüllt, wirkt so stark auf dieselben ein, daß die Ferne beim Kopieren fast gänzlich wegbleibt. muß daher die orthochromatischen Platten benutzen, bei welchen die Empfindlichkeit für grün und gelb wesentlich erhöht ist; zur Dämpfung der blauen Strahlen kann dabei noch eine leichte Gelbscheibe eingeschaltet werden.

Bei medizinischen Aufnahmen hat die Luftperspektive weniger Bedeutung, da wir es ja hier mit so großen Entfernungsunterschieden nicht zu tun haben. Doch zeigt es sich, daß das Bild mehr Tiese bekommt, wenn man zwischen Objekt und Hintergrund einen größeren Abstand (wenigstens 1 m) läßt. Es kommt dann auch eine Art Lustperspektive zur Geltung. Hieraus wird es wohl auch zurückzusühren sein, daß der plastische Effekt erhöht wird, wenn man aus das Hauptobjekt scharf einstellt, den Hintergrund dagegen und überhaupt alle dahinterliegenden nebensächlichen Dinge durch Anwendung einer weiten Blende unscharf erscheinen läßt. Es ist serner darauf zu achten, daß der Hintergrund entweder heller oder dunkler als die Person wirkt, weil sich diese sonst nicht plastisch vom Hintergrund abhebt, sondern daran zu "kleben" scheint. Ein hellgrauer Hintergrund läßt sich, bei geeigneter Stellung, sowohl zu einer hellen als auch dunklen Wirkung benutzen.

Unter Berücksichtigung dieser auf der Erfahrung beruhenden Hilfsmittel sind wir also imstande, einer Zeichnung, einem Gemälde oder Photogramm plastische Wirkung zu verleihen, so daß beim Betrachten derselben innerhalb gewisser Grenzen die Vorstellung von der körperlichen Ausdehnung des Objektes entsteht.

Die Vorstellung des Körperlichen wird, wie Aubert 1) bemerkt, noch lebhafter, "wenn wir alle diejenigen Momente, welche in uns die Vorstellung einer Fläche erwecken, fortschaffen, z. B. wenn wir den Glanz der Oberfläche einer Photographie durch passende Beleuchtung oder durch Untertauchen unter Wasser beseitigen, wenn wir die Entfernung der Bildfläche unsicher machen, indem wir es durch eine dunkle Röhre, ein großes Konvexglas (Panoramaglas) ansehen. Daraus erklärt sich denn auch der überraschende Eindruck sogenannter Dioramen oder Kosmoramen usw." Bedingung für das Betrachten mit Konvexgläsern ist, daß der Durchmesser der Sammellinse dem Durchmesser des Bildes ungefähr gleichkommt. Handelt es sich daher um die Betrachtung großer Formate (13 x 18 und darüber), so wird die Beschaffung so großer Linsen äußerst schwierig. Hier kann man sich nach Neuhaus<sup>2</sup>) dadurch helsen, daß man das Photogramm in einem Hohlspiegel betrachtet, wodurch dieselbe Wirkung erzielt wird. Große Hohlspiegel sind ohne erhebliche Kosten herzustellen. Noch überraschender ist nach meiner Erfahrung der körperliche Eindruck, wenn man ein Diapositiv durch

Digitized by Google

20

<sup>1)</sup> Aubert, Physiologische Optik. Im Handbuch der ges. Augenheilkunde von Graefe und Saemisch. 2. Bd. 2. Teil. S. 619.

<sup>2)</sup> Photographische Rundschau 1900. S. 166.

eine Sammellinse betrachtet. Bekannt ist ferner, daß die durch einen Projektionsapparat erzeugten Bilder meist sehr plastisch erscheinen. E. Berger¹) hat ein Instrument ("Plastoskop") beschrieben, welches gestatten soll, einfache Bilder in körperlicher Wirkung zu betrachten. Indessen scheint es sich auch hier um eine reine Sinnestäuschung zu handeln, analog derjenigen, die beim Betrachten eines Bildes durch ein Vergrößerungsglas entsteht.

Es handelte sich hier bisher immer nur um eine durch geistige Tätigkeit entstehende Vorstellung, nicht um eine unmittelbare Sinneswahrnehmung. Durch die Erfahrung haben wir die Gesetze der linearen und Luftperspektive, der Beleuchtung, der Größe von Menschen und Tieren usw. kennen gelernt. Ein Bild, das wir betrachten, ruft in uns die Erinnerung an frühere Gesichtsbilder und damit regelmäßig verbundene Erfahrungen wach, und so entsteht ein körperlicher Eindruck des Bildes. Die Assoziation der wachgewordenen Vorstellungen geschieht allerdings so unbewußt und unwillkürlich, daß wir es fälschlich mit einer unmittelbaren Wahrnehmung zu tun zu haben glauben.

Zu einer direkten Tiefenwahrnehmung gelangen wir dagegen nur vermittelst bestimmter sinnlicher Empfindungen, d. h. bei der unmittelbaren Naturanschauung.

Auch hier sind wieder verschiedene Hilfsmittel zu erwähnen. Wir sind in der Lage, die Entfernung und Größe von Gegenständen zu schätzen erstens nach dem Grade der Konvergenz unserer auf das Objekt gerichteten Blicklinien. Dieses Mittel ist indes nach Helmholtz<sup>2</sup>) ziemlich unsicher und ungenau. Dasselbe gilt für die Schätzung der Entfernung mittels des Gefühls der erforderlichen Akkommodationsanstrengung, welche uns lehrt, ob wir für große oder kleine Sehweiten akkommodieren. Auch hier sind wir unter Umständen großen Täuschungen ausgesetzt.<sup>3</sup>)

(Schluß folgt.)

(Eingegangen am 1. August 1903.)

<sup>1)</sup> La Photo-Revue 1900. S. 153.

<sup>2)</sup> l. c. S. 795, resp. 778.

<sup>3)</sup> Gleichwohl geht meines Erachtens Heine (Sehschärfe und Tiefenwahrnehmung, v. Graefes Archiv f. Ophth. Bd. 51. S. 163) zu weit, wenn er den Einfluß der Akkommodations- und Konvergenzempfindung auf die Tiefenwahrnehmung gänzlich leugnet.

### Über die Zerstörung des photographischen Farbschleiers.

Von A. und L. Lumière und A. Seyewetz.

(Vorgetragen von Herrn A. Seyewetz in der Abteilung für Photochemie des V. internationalen Kongresses für angewandte Chemie in Berlin am 3. Juni 1903.)

Aus den von uns angestelten, eingehenden Untersuchungen über die Natur und die Bildungsursachen des Farbschleiers geht hervor, daß dieser Schleier sich bald während der Entwicklung, bald beim Fixieren bildet. 1)

- 1. Der Farbschleier bildet sich im Entwickler immer dann, wenn die Entwicklungssähigkeit ein Lösungsmittel des Bromsilbers (Natriumhyposulfit, Ammoniak, Cyankalium u. s. w.) enthält. Ist in dem Entwickler Natriumhyposulfit enthalten, so genügt eine sehr geringe Menge dieser Substanz, um den Farbschleier zu verursachen.
- 2. Der Farbschleier entsteht, beim Gebrauch von Entwicklern der Diamidophenolklasse und außerdem bei den alkalischen Entwicklern mit Karbonatüberschuß, im Fixierbad, wenn letzteres kleine Mengen von Entwickler und Natriumsulfit enthält. Endlich erleichtern folgende Ursachen, bei sonst gleichen Bedingungen die Entstehung des Farbschleiers: Unterexposition, Substanzen, die die reduzierende Wirkung des Entwicklers verstärken (Natriumsulfit, Alkalien) und lange fortgesetzte Entwicklung, wenn der Schleier sich schon im Entwickler bildet.

Der Farbschleier enthält kein Bromsilber. Er besteht wahrscheinlich aus einer sehr silberreichen Silberverbindung, die etwas von der organischen Substanz des Substrates enthält. Unserer Ansicht nach muß seine Zusammensetzung der unter dem Namen "Collargol" bekannten Substanz ähnlich sein.

Letztere Silberverbindung, die beim Behandeln eines löslichen Silbersalzes mit einem Reduktionsmittel bei Gegenwart einer kolloidalen organischen Substanz erhalten wird, scheint mit der des Farbschleiers außerordentlich ähnliche Eigenschasten zu besitzen. Vor kurzem hat nun Hanriot<sup>2</sup>) gezeigt, daß Collargol, das ungetähr 87%

<sup>1)</sup> Siehe diese Zeitschrift I. S. 195. 1903.

<sup>2)</sup> Compt. rend. d. l'Accad. des sciences 1903. S. 580.

Silber enthält, durch Elektrolyse eine in Wasser unlösliche, saure Verbindung, die die ganze Silbermenge und die organische Substanz enthält, ergibt. Dieser am positiven Pol sich abscheidende Körper löst sich leicht in Alkalien und wandelt sich dabei wieder in Collargol um.

Wenn auch der Farbschleier nicht nur aus reinem Silber besteht, so enthält er doch in der Tat eine sehr große Menge dieses Metalls und die chemischen Reagentien scheinen auf ihm so einzuwirken, als wenn er aus reinem Silber bestände.

Im Laufe unserer Untersuchungen haben wir nur konstatiert, daß die verschiedenen Behandlungsweisen durch die Silber in Schwefel- oder Oxyverbindungen übergeführt werden kann, auch auf den Farbschleier einwirken, indem sie seine intensive Färbung zerstören und sie in die viel schwächere des Silbersulfids und des Silberoxyds umwandeln. Wahrscheinlich wird durch ihre Einwirkung die Verbindung des Silbers mit der organischen Substanz zerstört.

Auf die vorerwähnten Beobachtungen uns stützend haben wir versucht, den Farbschleier durch folgende Mittel zu beseitigen.

- A. Durch Überführung des Silberbildes und des Silbers des Farbschleiers in eine schwarze, haltbare Verbindung, wie z. B. Silbersulfid.
- B. Durch Behandeln des Negativs mit dem gewöhnlichen Silberlösungsmittel (Abschwächer).
- C. Durch Überführung des Silberbildes und des Silbers des Farbschleiers in eine unlösliche Verbindung, die durch einen Entwickler reduziert werden kann.
  - D. Durch Behandlung mit Oxydationsmitteln.

Bevor wir zur Besprechung der verschiedenen Mittel, die wir zur Zerstörung des Farbschleiers angewendet haben, übergehen, müssen wir darauf aufmerksam machen, daß der im Entwickler gebildete Farbschleier viel oberflächlicher als der im Fixierbad sich bildende ist. Die Ursache dieser Erscheinung haben wir früher erklärt. Wir haben nun dem ersteren Schleier die Bezeichnung "Oberflächenschleier" dem letzteren die Bezeichnung "Tiefenschleier" gegeben. Wie wir sehen werden, verhalten sich die beiden Schleier den von uns verwendeten Reagentien gegenüber ganz verschieden. Während die einen namentlich auf die Oberfläche einwirken, üben die anderen ihren Einfluß hauptsächlich auf die unteren Schichten der Emulsion aus.

# A. Überführung der Silberverbindung des Farbschleiers in Sulfid.

Beim Behandeln von mit Farbschleier behafteten Platten mit Schwefelwasserstoff oder Alkalisulfiden (Natriumsulfid, Kaliumsulfid, Ammoniumsulfid) schwärzt sich der Schleier nach und nach (ziemlich langsam). Diese Schwärzung wird wahrscheinlich durch Bildung von Silbersulfid bewirkt.

Bei Anwendung von Schwefelwasserstoff geht die Reaktion außerordentlich langsam, rascher bei Anwendung von Alkalisulfiden und namentlich Polysulfiden vor sich. Diese stark alkalischen Verbindungen greifen jedoch die Gelatine an und bewirken ein Abheben der letzteren von der Glasplatte jedesmal, wenn die Intensität des Farbschleiers ein langeres Verweilen des Negativs in der Sulfidlösung erfordert. Bei Anwendung von Schwefelwasserstoff in statu nascendi geht die Schwefelung rascher von statten als mit gewöhnlichem Wasserstoff. Die bei Anwendung der Alkalisulfide auftretenden Übelstände sind dabei nicht zu befürchten, Zu diesem Zweck fügt man zu einer Lösung von Natriumhyposulfit kleine Mengen von Wein- oder Zitronensäure. Beim Behandeln des Negatives mit dieser Mischung bildet sich wohl auf der Oberfläche ein leichter Schwefelniederschlag, man kann ihn jedoch leicht durch Abwaschen der Schicht mit einem Wattebausch entfernen. Die Schwefelung des Farbschleiers geht viel leichter beim Oberflächenschleier, als beim Tiefenschleier vor sich.

Es gelang uns außerdem, die für die Zerstörung des Farbschleiers geeignete Konzentration der verschiedenen Schwefelungslösungen (die zu gleicher Zeit die Gelatine am wenigsten angreift) festzustellen.

Die besten Resultate mit Schwefelwasserstoff erzielt man, wenn man eine gesättigte wässerige Lösung mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnt. Bei Anwendung von Ammoniumsulfid ist eine Mischung von gleichen Volumen Wasser und neutralem Ammoniumsulfid (gelbes Ammoniumsulfid mit Schwefelwasserstoff gesättigt und mit gleichem Volumen gewöhnlichen Ammoniaks verdünnt) zur Zerstörung des Farbschleiers am geeignetsten. Eine 5 prozentige Schwefelleberlösung ergibt die gleichen Resultate wie Ammoniumsulfid. Natriumsulfid kann in mit Schwefelwasserstoff gesättigter und mit dem gleichen Volumen Wassers verdünnter Lösung verwendet werden. Als neutrales, kristallisiertes Sulfid kann diese

Substanz infolge ihrer ätzenden, die Gelatine angreifenden Wirkung, nicht verwendet werden.

# B. Behandlung des Negativs mit den gewönlichen Silberlösungsmitteln (Abschwächer).

Wir untersuchten die Wirkung der verschiedenen Silberlösungsmittel, die in der Praxis als Abschwächer gebraucht werden. In folgendem geben wir die von uns mit diesen Abschwächern erzielten Resultate wieder:

Cersulfat löst den Farbschleier auf, löst jedoch zu gleicher Zeit auch das metallische Bild auf, sodaß, wenn man mit Cersulfat den Farbschleier entfernen will, man gezwungen ist, das Negativ abzuschwächen.

Rotes Blutlaugensalz und Natriumhyposulfit wirken wie Cersulfat. Kaliumpermanganat und Schwefelsäure (Vorschrift Namias) ergeben die gleichen Resultate wie die vorigen Abschwächer.

Kaliumbichromat und Schwefelsäure wirken ebenso: der Farbschleier wird aufgelöst und das Bild abgeschwächt.

Ammoniumpersulfatlösung (mit Schwefelsäure schwach angesäuert), die als Negativabschwächer in der Praxis gebraucht wird, greift bekanntlich namentlich die stark gedeckten Lichter an, während sie auf die Schattenpartien nur wenig einwirkt. Ammoniumpersulfat wirkt sozusagen von der inneren Schicht nach der Außenseite. Diese merkwürdige Eigenschaft des Ammoniumpersulfats macht es namentlich tauglich zum Auflösen des Silbers des Tiefenschleiers. In der Tat zerstört Persulfat sehr leicht den im Fixierbade gebildeten Tiesenschleier und zwar ohne das metallische Bild merklich anzugreifen unter der Bedingung, daß man seine Wirkung, nach Zerstören des Farbschleiers, rechtzeitig durch Eintauchen der Platte in eine Natriumsulfit- oder Natriumbisulfitlösung unterbricht. im Entwickler gebildete Oberflächenschleier wird ebenfalls durch Ammoniumpersulfat zerstört, doch löst sich zu gleicher Zeit, da er sich nicht in den tieferen Schichten der Emulsion befindet, auch ein Teil des Silberbildes auf. Bei genügend intensiven Farbschleiern kann man folglich durch Anwendung von Ammoniumpersulfat erkennen, ob der Schleier sich im Entwickler oder im Fixierbad gebildet hat. Ein 3 prozentiges Ammoniumpersulfat ergibt sehr gute Resultate. Eine weitere Konzentration der Lösung beschleunigt die Zerstörung des Farbschleiers nicht wesentlich.



# C. Überführung der Silberverbindung des Farbschleiers in eine unlösliche, durch einen Entwickler reduzierbare Verbindung.

Es wurde versucht, das metallische Silberbild und zu gleicher Zeit auch das Silber des Farbschleiers in eine wasserlösliche Verbindung, die jedoch leicht wieder mittels eines Entwicklers in metallisches Silber reduziert werden kann, überzuführen. Solche Verbindungen sind Chlorsilber, das durch Behandeln des Silberbildes mit Eisenchlorid erhalten wird, Brom- und Jodsilber, durch Behandeln der Platte mit Brom- oder Jodwasser hergestellt, und Ferricyansilber, erhalten durch Einwirkung von rotem Blutlaugensalz auf das Alle diese Substanzen zerstören wohl den metallische Silberbild. Farbschleier, aber das durch das Behandeln der unlöslichen Silbersalze mit Entwicklern erhaltene reduzierte Silber ist undurchsichtiger als das Silber des ursprünglichen Bildes. Es entsteht so ein gelblicher, von reduziertem Silber herrührender, mehr oder minder undurchsichtiger Schleier, der das Kopieren der Platten sehr erschwert. Wir können daher diese Methode nicht empfehlen.

### D. Behandlung mit Oxydationsmitteln.

Schließlich wurde noch die Einwirkung von Oxydationsmitteln auf den Farbschleier untersucht. Wir versolgten dabei das Ziel, das Silber der Zeichnung und zu gleicher Zeit auch das des Farbschleiers in Silberoxyd oder in irgend eine andere oxydierte Verbindung, deren Lichtdurchlässigkeit beim Kopieren die Mißstände des Farbschleiers aushebt, überzusühren.

Zu diesem Zwecke suchten wir die Einwirkung des mit einem schwachen Alkali neutralisierten Ammoniumpersulfats. So neutralisiertes Ammoniumpersulfat löst das Silberbild nicht mehr, wie das schwach saure Persulfat, auf. Neutrales Ammoniumpersulfat wird daher, ohne daß ein Auflösen des Silberbildes zu befürchten ist, zur Zerstörung des Natriumhyposulfits verwendet. Bei langer Einwirkung des Persulfates wird sogar das Bild etwas verstärkt. Diese Verstärkung ist vielleicht der Bildung eines Silberoxyds zuzuschreiben. Dieses Silberoxyd kann jedoch nicht das normale sein, da es in Ammoniak unlöslich ist. Wir konstatierten nun, daß das neutrale Ammoniumpersultat keine merkliche Einwirkung auf den Farbschleier ausübt. Ebenso sind die Jodate, Jodsäure, neutrales oder angesäuertes Wasserstoffsuperoxyds ohne Wirkung. Die einzige,

interessante oxydierende Wirkung, für die wir jedoch bis jetzt noch keine genaue Erklärung haben aufstellen können, ist die des neutralen Kaliumpermanganats.

Einwirkung des Kaliumpermanganats auf den Farbschleier.

Läßt man eine Lösung von Kaliumpermanganat (1:1000) auf ein mit Farbschleier behaftes Negativ einwirken, so löst das Permanganat selbst den dichtesten Schleier in wenigen Minuten. In der Schicht setzt sich Manganoxyd ab. Das Manganoxyd wird durch Eintauchen der Platte in eine Natriumbisulfitlösung (1:10) gelöst. Hierdurch verschwindet jede Spur des Farbschleiers, ohne daß das Silberbild abgeschwächt wird. Immerhin modifiziert sich die Farbe des Silbers etwas; sie wird bräunlicher. Auch beobachtet man beim Betrachten der trockenen Platte im auffallenden Lichte spiegelnde Flächen, die den die größte Menge reduzierten Silbers enthaltenden Plätzen des Bildes entsprechen. Diese spiegelnden Flächen haben jedoch beim Betrachten der Platte in der Durchsicht keinen Einfluß auf den relativen Wert der Halbtöne.

Permanganat wirkt sowohl auf den im Fixierbad gebildeten Tiefenschleier als auch auf den im Entwickler entstehenden Oberflächenschleier. Die Methode mit Permanganat ist die wirksamste aller der von uns bis jetzt zur Entfernung des Farbschleiers erprobten Verfahren.

### Schlußfolgerungen.

Von allen in dieser Arbeit angeführten Methoden zur Zerstörung des Farbenschleiers wendet man am besten die drei folgenden an:

- 1. Für den Tiesenschleier: Behandlung der Platte mit Ammoniumpersulfat und nachherigem Fixieren in einer Natriumbisulfitlösung.
- 2. Für den Oberflächenschleier: Überführung des Silbers in Silbersulfid durch Behandeln mit Schwefelwasserstoff in statu nascendi (Natriumhyposulfit mit Zitronensäure). Ammoniumpersulfat zerstört den Oberflächenschleier nur unter gleichzeitigem Abschwächen des Silberbildes.

Mittels dieser beiden Methoden kann man bei kräftigem Farbschleier bestimmen, ob der Schleier in dem Entwickler oder im Fixierbad entstanden ist.

3. Die besten Resultate für alle Fälle ergibt die Einwirkung von neutralem Kaliumpermanganat mit nachherigem Behandeln der Platten in Natriumbisulfitlösung.

(Eingegangen am 25. Juni 1903.)

# Über den Gebrauch des Acetons in den Entwicklern als Ersatz der Alkalien.

Zweite Antwort an Dr. A. Eichengrün von A. und L. Lumière und A. Seyewetz.<sup>1</sup>)

Wir dachten in unserer Erwiderung auf die Argumente, die Dr. Eichengrün gegen unsere Theorie über die Entwicklung bei Gegenwart von Aceton hervorbrachte, genügend bewiesen zu haben, daß die Hypothese der Überführung des Acetons in eine bisulfitische Verbindung nach Maßgabe der Entwicklung einige Wahrscheinlichkeit für sich hätte.

Herr Dr. Eichengrün ist nicht dieser Meinung, denn er sucht von neuem die Ungenauigkeit unserer Hypothese zu beweisen. Es liegt absolut nicht in unserer Absicht, eine Erörterung, die langweilig zu werden droht, weiter fortzusetzen, namentlich, wenn unser Gegner fortfahrt, die Argumente, die für unsere Hypothese sprechen, einfach nicht zu beachten und nur die, die ihren Wert beeinträchtigen können, zu berücksichtigen. Nichtsdestoweniger können wir nicht umhin, nachdem wir mit Vergnügen in der letzten Mitteilung Herrn Eichengrün konstatiert haben, daß er den Wert unserer Studien über den Gebrauch des Acetons in den Entwicklern anerkennt und daß ebendiese Arbeiten, wie er sagt, zum studieren der Acetonsulfite bewogen haben (Tatsachen, die er in seiner ersten Mitteilung zu erwähnen vergessen hatte), die neuen Argumente, die gegen uns angeführt wurden, kurz auseinanderzusetzen.

$${}^{2}_{\text{CH}_{3}}\!\!\!>\!\!\text{CO} + {}^{2}\text{Na}_{\!4}\!\text{SO}_{\!8} + {}^{C}_{\!6}\text{H}_{\!4}\!\text{(OH)}_{\!8} = {}^{2}_{\text{CH}_{3}}^{\text{CH}_{3}}\!\!\!>\!\!\text{C} <\!\!\!\!\!<^{\text{OH}}_{\text{SO}_{3}\text{Na}} + {}^{C}_{\!6}\text{H}_{\!4}\!\text{(ONa)}_{\!8}.$$

Die Richtigkeit dieser Formel wurde von Eichengrün bestritten, der weder das Phenolat noch das von ihm in die Technik eingeführte Aceton(bi)sulfit nachweisen konnte. Die Herren Lumière mußten zugeben, daß sie das Acetonbisulfit zwar nicht isolieren konnten, aber seine Bildung sei doch wahrscheinlich. Dem widersprach Eichengrün, mit dem Hinweis, daß freies Hydrochinon vorhanden sei und daß ein Entwickler mit Aceton(bi)sulfit und Aceton ohne Natriumsulfit möglich sei. Der bei uns in Deutschland auf der einen Seite mit großer Heftigkeit geführte Streit um das Acetonsulfit scheint durch die alte Chemie schwer gelöst werden zu können; die nicht genügend bekannten Verhältnisse des Gleichgewichts und der Reaktionsgeschwindigkeiten dürften dagegen die Lösung der Streitpunkte enthalten.

Englisch.

<sup>1)</sup> Als vor Jahren die Herren Lumière das Aceton als Alkaliersatz in den Entwicklern empfahlen, stellten sie die folgende Reaktionsgleichung auf:

- I. Das erste Mal warfen wir Herrn Dr. Eichengrün vor, seinen Einwürfen einen zu absoluten Charakter, ohne auf unsere Vorbehalte Rücksicht zu nehmen, gegeben zu haben. Wir begründeten unsere Vorbehalte einerseits mit der Unmöglichkeit, selbst geringe Mengen der bisulfitischen Verbindung zu isolieren, andererseits mit der kleinen Menge des Hydrochinons, die an der Reaktion vor dem Beginn der Entwicklung teilzunehmen scheint. Dieses Mal hat Herr Dr. Eichengrün wohl von unseren Vorbehalten Kenntnis genommen, er benützt sie jedoch als Argumente zu Gunsten seiner Behauptungen.
- 2. Wir haben gezeigt, daß von zwei Lösungen, die gleiche Mengen Hydrochinon und Aceton enthalten, von denen man jedoch nur zu der einen Alkalisulfit zugegeben hat, die letztere durch Ausziehen mit Äther eine größere Menge Hydrochinon ergibt als die andere. Wir schlossen hieraus, daß wahrscheinlich ein Teil des Hydrochinons durch das durch die Einwirkung des Sulfits auf das Aceton in Freiheit gesetzte Alkali in der Lösung zurückgehalten wird. Hier schien uns ein für die Annahme der Bildung einer bisulfitischen Acetonverbindung günstiges Argument zu sein. Herr Dr. Eichengrun bemerkt nun hierzu, daß dieses Resultat nicht erstaunlich sei, da ja Aceton mit Hydrochinon eine sehr gut krystallisierende, in Äther lösliche Verbindung ergebe. Wir können nun nicht einsehen, inwiefern die Bildung dieser Verbindung, die ebenso bei Gegenwart als auch bei Abwesenheit von Sulfit eintreten muß, die Übereinstimmung der ausziehbaren Hydrochinonmengen in den beiden Fällen verändern kann. Im übrigen ergiebt Pyrogallolsäure dieselben Resultate wie Hydrochinon. Der Unterschied der durch Äther in mit Aceton versetzten Lösungen, von denen die einen Sulfit enthalten, während die anderen keines enthalten, ausziehbaren Pyrogallolmengen ist bei Anwendung von Pyrogallussäure noch viel bedeutender.
- 3. Wir finden außerdem in den Eichengrünschen Versuchen selbst widersprechende Resultate mit dem von ihm vorgebrachten im letzten Absatz erwähnten Einwand gegen unsere Theorie. Der unter normalen Verhältnissen ausgeführte ätherische Auszug der Sulfit und Aceton enthaltenden Lösung ergab ihm eine bedeutend kleinere Menge Hydrochinons als der der wässerigen Lösung allein (1,65 g anstatt 1,9 g). Er fügte nun zu der restierenden Lösung 20 ccm Aceton hinzu und erhielt nach weiterem Ausschütteln mit Äther einen neuen Rückstand von 0,19 g Hydrochinon, wodurch die ganze Menge des so ausziehbaren Hydrochinons auf 1,84 g gebracht

wurde. Wenn jedoch, wie Dr. Eichengrün behauptet, Hydrochinon und Aceton eine Verbindung bilden, so sind diese erhaltenen Mengen, unter der Bedingung, daß sie dem Gewicht der neuen Verbindung und nicht dem des Hydrochinons entsprechen, ohne Zweifel zu groß nach dem großen Acetonüberschuß, den er das zweite Mal zugab. Dr. Eichengrün hat in der Tat nicht kontrolliert, ob das so erhaltene Produkt reines Hydrochinon oder seine Verbindung mit dem Aceton war. Ebenso hat er bei seinem Kontrollversuch mit Hydrochinon allein kein Aceton zugegeben.

- 4. Unter den uns von Dr. Eichengrün gemachten Einwürsen finden wir einen, bei dem er Wortklauberei zu treiben scheint, und unter solchen Umständen ist, wie schon früher gesagt, keine Erörterung möglich. Wir gaben an, daß uns nur ungefähr ein Drittel der Hydrochinonmenge in die Reaktion einzugreisen schien. Dr. Eichengrün schließt daraus, daß wir nur für ein Drittel des Hydrochinons eine Reaktion für möglich hielten. Wir haben jedoch deutlich gesagt, daß, wenn wir auch vor der Entwicklung, wahrscheinlich infolge der Neigung zur entgegengesetzten Reaktion, nur eine teilweise Reaktion konstatieren konnten, wir annahmen, daß die Reaktion sich voraussichtlich, nach Maßgabe der Oxydation des Hydrochinons als alkalisches Salz, während der Entwicklung weiter fortsetzte.
- 5. Herr Eichengrün behauptet, auf photographischem Wege einen stichhaltigen Beweis gegen unsere Theorie geben zu können. Er stellt einen Hydrochinon-Acetonentwickler nach unseren Angaben zusammen und konstatiert dann, daß der Entwickler, der eine Normalplatte in 3 Minuten hervorruft, nur ein sehr schwaches Bild nach 3 Minuten ergibt, wenn man die Lösung vorher mit Äther ausschüttelt, um das mit dem Alkali nicht verbundene Hydrochinon zu entfernen. Wenn man dagegen einen Entwickler zusammensetzt, der Hydrochinon und Alkali in dem von uns vor der Entwicklung als existierend vorausgesetzten Verhältnis enthält, also ungefähr folgendermaßen:

0,43 g Hydrochinon,
100 ccm Wasser,
10 g wasserfreies Sulfit,
0,156 g Ätznatron (für die Hydrochinonsalzbildung theoretisch nötige Menge),

so erhält man ein gut gedecktes Bild nach 3minutiger Entwicklungsdauer. Wir haben diesen Versuch nachgeprüft und gefunden, daß vorstehende Lösung, die 0,43 g Hydrochinon und 0,156 Ätznatron enthält, nach 3 Minuten ein etwas dichteres Bild als die mit Äther ausgeschüttelte Sulfit und Aceton haltige Lösung ergibt, daß jedoch das Bild lange nicht so kräftig ist, wie das mit der nicht mit Äther ausgeschüttelten Lösung erzielte. Dies Resultat scheint daher nur zu beweisen, daß 0,43 g Hydrochinon eine etwas größere Reaktionsmittelmenge ist, als die, die sich wirklich vor der Entwicklung mit dem Alkali verbindet.

6. Wir hatten die von Herrn Dr. Eichengrun angeführten Versuche betreffs der Möglichkeit mit Aceton allein, selbst ohne Sulfit zu entwickeln, bestritten. In seiner ersten Arbeit sprach Dr. Eichengrun kein Wort über die Dauer der Entwicklung; heute gibt er für die Hervorrufungsdauer bis zu 24 Stunden für Entwickler, die nur Aceton und Hydrochinon, Pyrogallussäure oder Brenzkatechin (beim Hydrochinon muß außerdem die Belichtung 10 Mal länger als eine Normalbelichtung sein) enthalten, an. Wir haben diese Eichengrünschen Versuche, seine Angaben genau befolgend, nachgemacht und konstatiert, daß diese kein alkalisches Sulfit enthaltenden Entwickler ein Bild während der von Dr. Eichengrün angegebenen Zeit hervorrufen und daß selbst nach dieser sehr abnormalen Entwicklungsdauer, die Negative nur sehr schwach und außerdem mit einem starken Farbschleier belegt sind.

Aus vorstehenden Versuchen leitet nun Dr. Eichengrün einen unleugbaren (!) Einfluß des Acetons allein auf das Reduktionsvermögen des Hydrochinons, der Pyrogallussäure sowie des Brenzkatechins ab. Er scheint außerdem darauf zu schließen, daß das Natriumsulfit in die Reaktion nur ganz nebensächlicherweise eingreift.

Und doch erhält man bei Gegenwart von Natriumsulfit nach 3 minutiger Entwicklungsdauer ein normales Bild, während Hydrochinon und Aceton allein erst nach 28 Stunden ein schwaches Bild ergeben.

Übrigens kann man leicht beweisen, daß das schwache Reduktionsvermögen nicht auf die Gegenwart des Acetons zurückzuführen ist. Kontrollversuche mit einfachen, wässerigen Lösungen von Hydrochinon, Pyrogallussäure und Brenzkatechin (Versuche, die Dr. Eichengrün zu machen unterlassen hat) zeigten uns, daß man mit diesen Lösungen genau dasselbe Reduktionsvermögen erhält, wie wenn man ihnen Aceton zusetzt. Diese Substanz greift demnach, trotz der Versicherung unserer Gegenpartei, keineswegs in die Entwicklung mit ein, solange kein Sulfit zugegen ist.

7. Wie es Dr. Eichengrün schon angibt, haben wir auch gefunden, daß ein Zusatz von Acetonbisulfit 1) zu den mit Aceton versetzten wässerigen Lösungen von Hydrochinon, Pyrogallussäure und Brenzkatechin die Entwicklung sehr beschleunigt, und daß dann zur Hervorrufung eines annähernd normalen Negativs keine 24 mehr, sondern nur noch 2 Stunden nötig sind.

Wenn man dagegen nur Acetonbisulfit enthaltende wässerige Lösungen, ohne Acetonzusatz, verwendet, so wird die Entwicklung sehr verzögert. Der günstige Einfluß des Acetons in diesem Falle scheint demnach unleugbar.

Diesen günstigen Einfluß des Acetons wird man leicht verstehen, wenn man bedenkt, daß der Zusatz von Aceton zum Natriumbisulfit (Acetonbisulfit) den sauren Charakter dieser Lösung abzuschwächen trachtet. Dr. Eichengrün gibt selbst zu, daß man, um gute Resultate zu erhalten, frisch bereitetes Acetonbisulfit anwenden muß, da es sonst Aceton verliert und sauer wird.

Das Aceton schwächt demnach die Säure ab und ein Acetonüberschuß in Gegenwart von Acetonsulfit + Aceton wirkt wie ein schwaches Alkali. Wir fanden diese Hypothese bestätigt durch die Ersetzung des Acetonsulfits + Acetons durch I. Natriumsulfit (ohne Aceton), 2. eine Mischung in verschiedenen Verhältnissen von Natriumsulfit und Natriumbisulfit. So lange die Lösung keine ausgesprochene saure Reaktion besitzt, erscheint das Bild, je nachdem man sich dieser sauren Reaktion nähert, nach kürzerer oder längerer Entwicklungsdauer. So ist bei Anwendung von Natriumbisulfit allein nach 20 Stunden noch keine Spur des Bildes sichtbar.

Natriumsulfit allein (ohne Aceton) wirkt genau wie Acetonsulfit + Aceton.

Wir haben sogar konstatiert, daß bei Gegenwart von Natriumsulfat das Bild schon nach kürzerer Zeit erscheinen kann, als in einer einfachen wässerigen Lösung.

Wir begreifen immer weniger, wieso die Versuche unseres Gegners einen Beweis gegen die Hypothese der Bildung einer bisulfitischen Verbindung bilden können; im Gegenteil, es scheint uns, als ob einige von ihnen geradezu neue Beweise zu Gunsten unserer Hypothese sind.

Was die Theorie, die die Acetonentwicklung durch die vereinte Wirkung der Systeme: Hydrochinon + Wasser, Hydrochinon +

<sup>1)</sup> Diese Substanz nennt Dr. Eichengrün "Acetonsulfit".

Aceton, Hydrochinon + Sulfit erklärt, anbetrifft, so hat sie vielleicht den Vorteil der Einfachheit, wir sehen jedoch nicht ein, was sie beweisen soll. (Eingegangen am 15. Juli 1903.)

#### Referate.

#### Preislisten, geschäftliche Mitteilungen.

C. P. Goerz, optische Anstalt in Berlin-Friedenau. Die Firma ist in eine Aktiengesellschaft umgewandelt worden. Der zum Kommerzienrat ernannte Herr P. Goerz ist Vorsitzender des Aufsichtsrats. Seine seitherigen ersten Mitarbeiter bleiben als Direktoren im Vorstand. Aktienkapital 3<sup>1</sup>/<sub>2</sub> Millionen Mark.

Romain Talbot, Berlin C. Preisliste über Reproduktionsversahren. Carl Zeiss, optische Werkstätte, Jena. Anleitung zur Auswahl der Zeiss-Objektive von Dr. P. Rudolph, Jena. Die 4. Ausgabe dieser trefflichen Anleitung. Illustriert. — Der Minimum-Palmos, Modell 1904. Metallklappkamera für Unar und Tessar. — Die Palmos-Rollfilm-Kassette, Modell 1903. — Herr Prosessor Abbe ist definitiv von der Geschäftsleitung zurückgetreten. An seiner Stelle wurde Herr Dr. S. Czapski in die Geschäftsführung von Zeiss und Schott & Gen. gewählt.

#### **Patentbericht**

von Dr. B. Oettinger, Patentanwalt, Berlin NW. 52.

- 42c. G. 16952. Zu einem Dreieck zu vereinigende Lineale zum Messen und Abtragen von Winkeln. August Güttler, Köpprich b. Neurode i. Schl.
  - 42c. S. 16097. Entfernungsmesser. Kurt Spuhl, Friedrichshagen.
- 57b. A. 9606. Verfahren zur Übertragung von auf Zelluloidunterlagen hergestellten Pigmentbildern auf Papier. Akt.-Ges. für Anilin-Fabrikation, Berlin.
- 57b. 144554. Verfahren zur Herstellung farbiger Photographien.
   Dr. Riebensahm & Posseldt, G. m. b. H., Berlin.
- 57b. 144555. Verfahren, um Photographien mehrfarbig zu tonen. Solon Vathis, Paris.
- 57b. 144606. Verfahren zur Herstellung von Emailbildern. Fa. L. Chr. Lauer, Nürnberg.
- 57b. 144661. Zur Herstellung von Farbfiltern für photographische Zwecke dienende Farbfiltermasse. Dr. C. Wilhelm Georg Aarland, Leipzig, Frankfurter Str. 29.
- 57b. H. 29339. Versahren zur Erzeugung vignettierter Negative.

   Richard Hoh & Co., Leipzig.
- 74c. H. 29358. Elektrischer Fernzeiger. Hartmann & Braun, A.-G., Frankfurt a. M.
- 74c. L. 16563. Signaltelegraph. Erwin Lavens und Edward Joseph Lavens, Borough of Brooklyn, New York.

Für die Redaktion verantwortlich: Dr. E. ENGLISCH in Stuttgart.

# Zeitschrift für wissenschaftliche Photographie, Photophysik und Photochemie

I. Band. 1903. Heft 9.

### Neuere Arbeiten über Funkenspektren. II.

Von H. Konen.

(Teil I: Seite 237-245.)

# Abhängigkeit der Funkenspektren von den Bedingungen des Stromkreises.

Durch die zahlreichen Arbeiten über den Einfluß der Entladungsbedingungen auf den Charakter des erzeugten Spektrums wird immer mehr erwiesen, was für ein variables Ding ein Funkenspektrum ist. Glaubte man in älterer Zeit die Änderungen in der Zahl und dem Charakter der Linien lediglich durch die Wirkung verschiedener Temperaturen erklären zu können, so wird diese Hypothese nunmehr auf ganz enge Gebiete eingeschränkt und an die Stelle der Temperaturwirkung tritt der Einfluß der elektrischen Eigenschaften der Substanz der Elektroden, der Kapazität, der Selbstinduktion des Stromkreises, des Entladungspotentials, der Entladungsperiode, endlich des Druckes und der Zusammensetzung der umgebenden Atmosphäre, ohne daß es möglich wäre, alle diese Bedingungen genau zu fassen und unter einheitliche Gesichtspunkte zu bringen. Die bisher aufgestellten Hypothesen müssen vielmehr noch als sehr einseitig und unvollständig bezeichnet werden und verzichten auch meist darauf, das Rätselhafte vieler Beobachtungen dem Verständnis näher zu bringen. So erscheint es denn nicht möglich, in unserem Berichte eine strenge Ordnung der Gegenstände durchzuführen und wir müssen uns mit einer lockeren Aneinanderreihung der einzelnen Arbeiten begnügen. —

Bisher hatte man zwar die großen Variationen in der Zahl und dem Charakter der Funkenlinien konstatiert, allein doch angenommen, daß wenigstens eine Größe in diesem Wechsel konstant bleibe, nämlich die Wellenlänge. Allerdings zeigten Humphreys und Mohler, daß man auch diese Größe mit dem Druck variieren könne. Allein diese Variationen liegen in den Tausendsteln einer A.E. und kommen daher nur in den seltenen Fällen in Betracht, wo die Messung diese Genauigkeitsgrenze erreicht und wo der Druck sehr erheblich variiert wird. Außerhalb dieser Grenze wurde die Wellenlänge einer Linie von den meisten Spektroskopikern als konstant betrachtet. 1) Wie nun bereits

Digitized by Google

t) Vergl. Kayser, Spektroskopie. Bd. II. S. 309.

erwähnt, vertreten Exner und Haschek eine entgegengesetzte Ansicht. Sie finden 1) bei ihren Messungen erhebliche bis zu o,1 A.E. steigende Änderungen der Wellenlänge der Funkenlinie und sprechen es direkt aus, daß für sie die Bestimmung der Wellenlängen auf weniger als o,01 A.E. wenigstens im Funken keinen Sinn habe. Die Wellenlänge sei eben eine variable Größe und ihre Schwankungen seien verursacht durch die großen Druckdifferenzen, die infolge der explosionsartigen Vorgänge im Funken auftreten. Haschek hat auch versucht, diesen hypothetischen Druck zu messen. Wir verweisen bezüglich dieser Arbeiten und ihrer Kritik auf die unten angegebene Stelle. 2) Begreiflicherweise ist die bisher noch nicht gemachte Beobachtung auf Zweifel gestoßen, und Exner und Haschek haben von mehreren Seiten, z. B. von Kayser, 3) Widerspruch erfahren.

Derselbe hat jedoch die Verf. in ihrer Ansicht nicht erschüttert. Sie haben vielmehr an zwei Stellen<sup>4</sup>) ihre Theorie aufs neue aufgestellt, erweitert und auch Anwendungen gemacht. Während nämlich Humphreys und Mohler gefunden hatten, daß es nur auf den Gesamtdruck des Gases ankomme, daß dagegen die Menge des Dampfes die Wellenlänge nicht beeinflusse, erweitern Exner und Haschek die Angabe dahin, daß auch der Partialdruck eine Rolle spiele, daß also z. B. eine Linie nach dem roten Ende des Spektrums hinrücke, wenn man die Menge des leuchtenden Dampfes, also die Intensität vermehre. Die Verschiebung selbst soll mit steigender Dampfdichte immer nach der Seite der steigenden Wellenlängen hingehen und auch die Umkehrungen betreffen. Ja noch mehr, Haschek<sup>4</sup>) versucht sogar das Verschiebungsphänomen zur Begründung der noch immer fehlenden quantitativen Spektralanalyse zu Er stellt sich Gemenge verschiedener Substanzen her, läßt unter möglichst gleichen Umständen den Funken zwischen den in verschiedener Proportion zusammengesetzten Elektroden überschlagen und sieht nun zu, ob die beobachtete Verschiebung die richtige Analyse er-Da nur linienarme Elemente große Verschiebungen ergeben, mußten deren Spektra als Untersuchungsobjekte dienen. Es wurden also verwendet Amalgame mit Zink und Zinn, sowie Legierungen von Zink und Aluminium, wobei schon von vornherein der Nachteil unscharfer Linien in den Kauf genommen werden mußte. Wirklich glaubt nun der Verf. in seinen Photographieen, die er nach der Projektionsmethode ausmißt, Verschiebungen bis zu 0,2 A.E. zu finden, die der Dampfmenge proportional sein sollen und auch als lineare Funktionen der Dampfmenge berechnet werden. Hieraus wird dann umgekehrt die Konzentration be-

<sup>1)</sup> Vergl. die oben reserierte Wellenlängentabelle, sowie die bei Kayser, Spektroskopie. Bd. II., S. 367 f., 309 angegebene Literatur.

<sup>2)</sup> Kayser, Spektroskopie. Bd. II. S. 309f.

<sup>3)</sup> l. c. S. 310.

<sup>4)</sup> Wellenlängentabellen. I. S. 13, cfr. oben S. 243; E. Haschek, Spektralanalytische Studien. 4. Ein Beitrag zur quantitativen Spektralanalyse. II. Wien. Ber. 111. S. 232—243. 1903.

rechnet und der Verf. ist ernstlich der Meinung, daß sein Verfahren z. B. bei astrophysikalischen Untersuchungen Anwendung finden könne.

Wir wollen vorläufig einmal die Frage nach der Realität der Verschiebungen ganz beiseite lassen. Dann muß man sagen, daß der Verf. sich selbst widerlegt, wenn er ausrechnet, daß es notwendig sei, die Wellenlänge der Linien bis auf 0,0001 A.E. zu messen, um 1 º/o Genauigkeit in der Analyse zu erreichen. Bei der früher konstatierten Fehlergrenze von 0,01 A.E. für eine Ablesung nach der Projektionsmethode — gewiß eine günstige Annahme — würde der Fehler 100 % betragen. Allein auch davon kann keine Rede sein. Denn einmal sind alle hier in Betracht kommenden Linien sehr unscharf, eine Messung bis auf 0,01 A.E. hat also ihre Schwierigkeiten. Vor allem aber ist es eine durchaus unbewiesene, wahrscheinlich sogar unrichtige Annahme, die im Funken vorhandenen Dampfmengen seien vorauszusetzen, der Zusammensetzung der Elektroden proportional. Schon die Verdampfungstemperatur spielt eine nicht übersehbare Rolle; dann aber hängt der Effekt ganz vom Charakter des Funkens ab, wie man sich leicht überzeugen kann. Je nach der Beschaffenheit des Dampfes, nach Kapazität, Selbstinduktion u. s. w. überwiegt das Spektrum der einen oder anderen Komponente. Dabei springt der Funke von Stelle zu Stelle und ändert fortwährend seine Beschaffenheit. Kurz, es fehlt jeder Anhalt, um auf die Menge und den Partialdruck des wirksamen Dampfes zurückzuschließen, und alle Folgerungen, die man auf einer solchen Grundlage aufbaut, fallen in sich zusammen.

Dann aber ist auch die Verschiebung der Funkenlinien selbst keineswegs als ausgemachte Sache zu betrachten. Wir verweisen für alles was sich im allgemeinen und auf Grund der bisherigen Beobachtungen gegen Exner und Haschek anführen läßt, auf den unten angegebenen Ort¹) und führen hier nur die Resultate einer direkten Prüfung an, die Kent²) vorgenommen hat, indem er unter besonderen Vorsichtsmaßregeln das Funkenspektrum und das Bogenspektrum des Titans auf dieselbe Platte photographierte, an welchem Haschek Verschiebungen bis zu 0,13 A.E. gefunden hatte. Es wurde ein Konkavgitter von 10 Fuß Krümmungsradius und 15000 Linien pro Inch benutzt. Auf den Platten entsprach 1 mm 5,63 A.E. Die elektrische Einrichtung war nahezu dieselbe, wie bei Haschek, d. h. der benutzte Transformator u. s. w. hatte nahezu dieselben Dimensionen wie derjenige Hascheks. Nur die benutzten Kapazitäten waren ein wenig kleiner: 0,0560 Mikrofarad gegen 0,0694 bei Haschek.

Wenn es sich um sehr kleine Verschiebungen handelt, kann man bekanntlich mit der Aufnahme des Vergleichsspektrums nicht vorsichtig genug sein. Ungleichmäßige Beleuchtung des Gitters, unvollkommene Justierung desselben, der Astigmatismus der durch das Gitter entworfenen Bilder können Quellen von Fehlern sein, die bis 0,1 A.E. reichen. So

<sup>1)</sup> Kayser, Spektroskopie. Bd. II. S. 309, 367; I. § 190.

<sup>2)</sup> N. A. Kent, On the effect of circuit conditions upon the wave-lengths of spark lines. Astrophys. J. 17. S. 286-300. 1903.

sind zahlreiche Verfahren angegeben worden, die solche Irrtümer verhüten sollen, wenn die Linien des Vergleichsspektrums nicht in der zu prüfenden Lichtquelle auftreten; es also notwendig wird. Spektrum und Vergleichsspektrum getrennt zu photographieren. Hartmann 1) schaltet zwischen Spalt und Lichtquelle eine Mattscheibe ein, um gleichmäßige Beleuchtung zu bekommen. Allein dieser Weg kann nur bei sehr intensiven Lichtquellen eingeschlagen werden. Kent benutzt ein sehr viel komplizierteres Verfahren. Bei ihm sind die beiden Lichtquellen auf der Peripherie eines Kreises angebracht, in dessen Zentrum sich ein um eine vertikale Achse drehbarer Planspiegel befindet. Von dort fällt das Licht auf einen metallischen Konkayspiegel, der ein Bild der Lichtquelle auf dem Spalte entwirft. Durch Drehung des Planspiegels wird zunächst eine Lichtquelle auf den Spalt projiziert, und zwar der Flammenbogen; nach einer halben Sekunde folgt die Exposition des Funkens und zum Schluß wieder während 1/2 Sekunde der Bogen. Die Koinzidenz der ersten und letzten Aufnahme soll zur Kontrolle dienen. Es wurde darauf geachtet, den Bogen immer mit möglichst geringer Substanzmenge und unter denselben Bedingungen aufzunehmen. Die Belichtung endlich wurde noch durch einen Momentverschluß besonderer Konstruktion vorgenommen.

Es wurden nun die vier Linien 3000,68, 04,95, 13,58, 98,77 unter den verschiedensten Bedingungen aufgenommen. Es wurden variiert 1. die Länge der Funkenstrecke, 2. die Kapazität, 3. wurde eine Hilfsfunkenstrecke vorgeschaltet, 4. wurde Selbstinduktion, 5. Impedanz und 6. Widerstand in den Stromkreis eingeführt. Die Ausmessung der Platten, die einfach mit einem Zeißschen Komparator vorgenommen wurde, ergab nun im allgemeinen zunächst, daß die Abweichungen in den Wellenlängen des Funkens gegen diejenigen des Bogens in keinem Falle den von Haschek angegebenen Wert 0,13 A.E. erreichten. Alle Differenzen liegen vielmehr in den Hundertsteln oder Tausendsteln einer A.E. Wohl aber glaubt Kent im Bereich dieser Größen systematische Variationen zu bemerken, die von den Versuchsbedingungen abhängen. Er findet zunächst kleine Verschiebungen von 0,01 bis 0,02 A.E. wenn er die Länge des Funkens variiert. Ihre Größe soll in dem Maße zunehmen, wie der Funke einen disruptiven Charakter annimmt, je kürzer er ist, und sie sollen z. B. auftreten, wenn man einen Luftstrom in den Funken Ebenso soll die Einführung und Verlängerung einer sekundären Funkenstrecke wirken. Die Differenzen steigen hier bis 0,04 A.E. Selbstinduktion bringt die Linien beider Spektra zur Koinzidenz, Impedanz Kapazität gibt eine kleine Vergrößerung der Wellenlänge, wie überhaupt alle Verschiebungen im allgemeinen nach den längeren Wellen hingehen. Widerstand im primären Stromkreis vermindert die Verschiebung. Endlich sollen die Verschiebungen in verschiedenen Teilen des Funkens verschieden sein. Zum Schluß wendet sich Kent gegen die Vorstellung Hascheks, als ob durch das Ausströmen der Dämpfe

<sup>1)</sup> J. Hartmann, Die Wellenlänge der Magnesiumlinie 2 4481. Phys. Zeitschr. 4. S. 427--429. 1903.

aus den Elektroden nach der Mitte dort ein besonders hoher Druck hervorgerufen werde, zumal da die Verschiebung unmittelbar an den Elektroden größer sei als in der Mitte.

Man wird dem Verf. gewiß in dieser Kritik der Hypothese Hascheks beistimmen und vor allem es als sicheres Ergebnis bezeichnen müssen, daß zunächst beim Titan Verschiebungen in der von Haschek gefundenen Größe nicht existieren. Denn es ist durchaus unwahrscheinlich, daß der einzige Unterschied in den Versuchsbedingungen, die Differenz von 0,013 Mikrofarad in der Kapazität, allein die ganze Verschiebung verursachen sollte und ebenso schwer begreiflich, warum nur Exner und Haschek Änderungen erhalten sollten. So erneuert sich der schon früher von Kavser<sup>1</sup>) und von anderen ausgesprochene Verdacht, ob man es bei den von Exner und Haschek beobachteten Verschiebungen nicht doch mit einseitiger Verbreiterung, Umkehrungserscheinungen, vielleicht sogar mit Versuchsfehlern zu tun hat, die durch ungenaue Justierung, vielleicht auch durch die Meßmethode verursacht sein könnten. Jedenfalls wäre es dringend erwünscht, daß die Angelegenheit, die für die praktische Spektroskopie und besonders die Astrophysik die größte Bedeutung besitzt, in größerem Umfange aufs neue untersucht würde, und vor allem, daß die Versuche Hascheks mit den Amalgamen und Legierungen wiederholt würden.

Weniger überzeugend als das negative erscheint dem Ref. das positive Ergebnis der Versuche Kents. Es soll keineswegs die Möglichkeit bestritten werden, daß die von Kent untersuchten Einflüsse Änderungen in der Wellenlänge bedingen und auch die Wirksamkeit der Vorsichtsmaßregeln nicht bestritten werden, die der Verfasser getroffen hat, um unbeabsichtigte Verschiebungen zu vermeiden. Allein es ist doch sehr fraglich, ob das von Kent angewandte Verfahren so genau ist, daß man über Hundertstel A.E. sichere Aussagen machen kann. Um aus zwei Messungen etwa 5 Tausendstel zu bekommen, wie der Verf. angibt, muß er den Abstand zweier Linien auf weniger als 0,001 mm messen. Zugegeben einmal, dies gehe bei Linien, die einigen Abstand haben, so daß man auf die Mitte einstellen kann, so geht es jedenfalls schlecht bei Linien, die ungefähr koinzidieren. Der Verf. mißt mit 2 parallelen Fäden. Das hat den Nachteil, daß unsymmetrische Verbreiterung, längere Exposition und dergleichen leicht als Verschiebung gemessen wird. Auch zeigen die Zahlen des Verf. selbst gewisse Merkwürdigkeiten, die sich vielleicht so erklären. So findet er einmal bei Einschaltung von Selbstinduktion eine Verschiebung nach dem roten Ende des Spektrums, während sonst durch Selbstinduktion die Wellenlängen verkleinert werden. Auch schwanken die einzelnen Messungen (je zwei) unter sich um Beträge von etwa 0,015 A.E. Merkwürdig bleibt allerdings, daß fast alle Verschiebungen nach dem roten Ende hingehen, und das scheint in der Tat auf eine Wellenlängenänderung in diesem Sinne hinzudeuten, wenn man vom Bogen zum Funken übergeht. Mit der Größe der Verschiebungen steht es aber anders und der Verf. gibt das schließlich

<sup>1)</sup> Kayser, Spektroskopie. Bd. II. S. 308.

selbst zu, wenn er am Schluß bemerkt, die Resultate seien von derselben Größenordnung wie die Fehler, und wenn er die Absicht ausspricht, die Versuche mit einem größeren Gitter zu wiederholen.

Während somit Wellenlängenänderungen in Funken bei Atmosphärendruck noch nicht hinreichend sicher konstatiert sind, sind schon seit längerer Zeit solche Änderungen bekannt, wenn man Entladungen unter Flüssigkeiten übergehen läßt. Wilsing¹) war der erste, der dies versuchte, zunächst in der Absicht, durch die mit explosionsartiger Heftigkeit einsetzenden Funken bedeutende Drucke in dem leuchtenden Gase zu erzeugen. Er fand merkwürdige Umkehrungserscheinungen und teilweise bedeutende Verschiebungen. An seine Arbeiten knüpfen nun mehrere neuere an.

Zunächst untersuchte Lockyer<sup>2</sup>) in dem Bezirk 3800 bis 4800 die Funkenspektra von Fe, Ag, Cu, Pb, Zn, Mg, indem er zwischen Elektroden aus diesen Metallen unter destilliertem Wasser den Funken eines Induktoriums von 42 Zoll Funkenlänge überschlagen ließ. Der kondensierte Funke war an der Luft 3 mm, unter Wasser 0,5 mm lang und sein Licht wurde mit einem Konkavgitter größter Art untersucht.

Die erhaltenen Photographieen zeigen nun Umkehrungen und Verbreiterungen, von denen l. c. Proben reproduziert sind und die Lockyer in drei Klassen einteilt, nämlich: 1. verbreiterte helle Linien, 2. verbreiterte helle Linien mit zentraler Absorption, 3. verbreiterte helle Linie mit nicht symmetrischer Absorption (Maximum) der Emission nach Rot. Außerdem finden sich auffällige Intensitätsänderungen des "Wasserfunkens" gegen den "Luftfunken", auf die wir noch ausführlicher zurückzukommen haben.

Lockyer findet nun, daß nur die hellen Linien verschoben sind, nicht die dunklen Absorptionsstreifen, und zwar in demselben Sinne, wie die schon länger bekannte Druckverschiebung im Bogen. Er erklärt diese Verschiebung genau in der Art, wie Kayser den extremen Fall unsymmetrischer Verbreiterung schildert,<sup>3</sup>) indem er unsymmetrische Verbreiterung annimmt, die entweder die beiden Ränder der umgekehrten Linie wie eine Doppellinie erscheinen läßt — dies soll bei Wilsing der Fall gewesen sein — oder die eine Seite der umgekehrten Linie zum Verschwinden bringt und so eine einfache bedeutend verschobene Linie vortäuscht.

Man kann nicht leugnen, daß diese Erklärung durch ihre Einfachheit etwas überzeugendes hat und sich auch gut mit den publizierten Photographieen verträgt. Auch wird man die außerordentliche Erfahrung Lockyers in der Beurteilung von Spektrallinien in die Wagschale legen müssen, die um so schwerer wiegt, als heute bei den Erfolgen der Spektrographie die okulare Beobachtung mehr als billig vernachlässigt wird.

Dennoch dürste man mit der Erklärung Lockyers nicht ganz aus-



<sup>1)</sup> Kayser, Spektroskopie. Bd. I. S. 228.

<sup>2)</sup> Sir N. Lockyer, On the spark discharge from metallic poles in water. Proc. Roy. Soc. 70. S. 31-37. 1902; Astrophys. J. 15. S. 190-198. 1902.

<sup>3)</sup> Kayser, Spektroskopie. Bd. II. S. 366.

kommen. Sie ist, wie die Besprechung der folgenden Arbeiten zeigen wird, doch wohl zu einfach, um sich auch auf die komplizierten, von Hale gefundenen Umkehrungen anwenden zu lassen. Ehe wir zu diesen übergehen, möge noch auf das interessante Detail hingewiesen sein, das Lockyer für einzelne Linien, z. B. Mg 4481, bringt, sowie auf die Anwendung, die er von seinen Resultaten auf die Spektren der neuen Sterne macht.

Es war nämlich die Ansicht ausgesprochen worden, in den bei den letzteren beobachteten Umkehrungen und Verschiebungen habe man möglicherweise ähnliche Vorgänge zu suchen, wie im "Wasserfunken", so daß die Linienverschiebungen gar nicht nach Doppler, sondern durch Druck oder ähnlich zu erklären seien. Der Vergleich zeigt nun aber, daß dies nicht wohl zutreffen kann. Denn alle Vorgänge verlaufen im Spektrum des Wasserfunkens entgegengesetzt, wie bei den neuen Sternen. Hier sind die dunklen Linien verschoben, dort die hellen. Im Sternspektrum geht die Verschiebung nach Violett, im Funken nach Rot hin.

Der Vergleich mit den Spektren der neuen und der roten Sterne war auch für Hale 1) der Anlaß, die Spektra des Flüssigkeitsfunkens zu In seiner ersten Arbeit benutzt er Stahlelektroden in Wasser und in verschiedenen Salzlösungen, zwischen denen der Funke eines Transformators überspringt (15000-30000 V.; primärer Strom 25 V. × 20 A.; 133 Wechsel; Kapazität 0,0015 Mikrofarad). Vor den Funken war eine Hilfsfunkenstrecke geschaltet und alle Faktoren inkl. des Wasserdruckes konnten variiert werden. Die Spektra wurden mit einem Prismenspektrograph (ein Prisma) und mit einem Konkavgitter von 21 Fuß Radius aufgenommen. Zunächst zeigten sich die auch von Lockyer beobachteten Intensitätsunterschiede einzelner Linien, wenn der Funke unter Wasser überging. Dann aber traten Verbreiterungsund Umkehrungserscheinungen ein, die in Kochsalzlösungen stärker waren, als in Wasser, und ihren Höhepunkt in einer 9,5% ig. BaCl<sub>2</sub>-Lösung erreichten. Es erschienen schließlich die meisten Linien dunkel auf hellem Grunde, und zwar verschoben, wie die Verf. im Gegensatz zu Lockver finden. Der Einfluß der Selbstinduktion, den Hale ursprünglich als gering angesehen hatte, erwies sich weiterhin als der wichtigste.

Auch hier zeigt sich ferner, welchen Einfluß die Entladungsbedingungen auf das Aussehen von Funkenspektren haben, denn die Umkehrungserscheinungen blieben mit einem Induktorium, sowie in dem Funken innerhalb eines Wehneltschen Unterbrechers aus.

In einer zweiten, neueren Arbeit<sup>2</sup>) finden Hale und Kent dann, daß die Umkehrung ganz von der eingeschalteten Selbstinduktion ab-



<sup>1)</sup> G. E. Hale, Note on the spark spectrum of iron in liquids and in air at high pressures. Astrophys. J. 15. S. 132-135. 1902.

<sup>2)</sup> G. E. Hale und N. A. Kent, Second note on the spark spectrum of iron in liquids and compressed gases. Astrophys. J. 17. S. 154-161. 1903.

hängt, und zwar in höherem Maße als von der chemischen Zusammensetzung der Flüssigkeitsfunkenlänge und anderem. Mit einer Selbstinduktion von 0,0004 Henry etwa treten fast nur helle Linien auf. In dem Maße, wie man die Selbstinduktion abnehmen läßt, kehren sich die Linien mehr und mehr um, der Grund hellt sich auf, bis das Spektrum schließlich im Bereich 3500—4500 hauptsächlich aus dunklen Linien besteht.

Gleichzeitig mit der Abnahme der Selbstinduktion wandern die hellen Linien nach der Seite der längeren Wellen, während die dunklen Linien mit dem Beginn ihres Auftretens eine kleine scheinbare Verschiebung nach dem Violett besitzen, um dann 0,01—0,02 A.E. nach dem Rot zu wandern.

Um nun ihre Resultate direkt mit denjenigen Wilsings vergleichen und ebenso um prüfen zu können, ob der Druck die Ursache der Verschiebung sei, untersuchten Hale und Kent weiter das Spektrum des Funkens zwischen Stahlelektroden, wenn diese in eine Luft- oder Kohlensäureatmosphäre von 1—53 Atm. Druck eingeschlossen sind. Dabei finden sie nun überraschenderweise, daß mit steigendem Druck derselbe Effekt eintritt wie in Wasser. Im Ultraviolett beginnend, verbreitern sich die Linien. Dann hellt sich der Grund auf und die Linien beginnen sich umzukehren; und schließlich sieht man dunkle Linien auf kontinuierlichem Grunde. Auch in diesem Falle hat die Selbstinduktion denselben Einfluß, wie beim Flüssigkeitsfunken, wobei allerdings bemerkt werden muß, daß hier, wie auch sonst, im Detail kleine Differenzen sich zeigen.

In den beobachteten Linien unterscheiden Hale und Kent 7 Arten: 1. schmale Emissionslinien, 2. breite, symmetrische E.-Linien, 3. breite E.-Linien, diffus nach Rot, 4. symmetrische Absorptionslinie, 5. A.-Linie, symmetrisch über breiter E.-Linie, 6. A.-Linie über breiter E.-Linie, deren rote Komponente überwiegt, 7. ebenso, aber mit überwiegender violetter Komponente.

Man findet im Original eine Tafel des Eisenspektrums zwischen 3700 und 3900 für Drucke von 1-53 Atm., welche diese Einteilung illustriert. Ebenso ist für 8 Linien zwischen 3606 und 4325 ein Vergleich der Verschiebungen ausgeführt, welche im Flüssigkeitsfunken mit verschiedener Selbstinduktion und im Luftfunken bei verschiedenen Drucken zu beobachten waren. Im letzteren Falle betragen dieselben je nach dem Drucke rund 0,05-0,2 A.E.

Diese Verschiebungen sind nun wesentlich kleiner, als die von Wilsing angegebenen, und das gleiche gilt von den Drucken, die man aus ihnen erschließen würde, falls man dasselbe Verschiebungsgesetz zu Grunde legt, das nach Humphreys und Mohler für den Bogen gilt.

Allein, wie die Vers. selbst schon hervorheben, stimmen die Resultate, die an verschiedenen Linien erhalten wurden, nicht sehr überein, und auch die Messung selbst ist nur an denjenigen Linien einwandfrei auszuführen, die bis zu hohen Drucken als nicht umgekehrte, helle Linien bestehen bleiben. Wenn also überhaupt, so wird gewiß nur eine eingehende Detailuntersuchung Ausklärung bringen und man wird daher

die ausführliche Publikation abwarten müssen, die die Verf. in Aussicht stellen.

Was endlich die Erklärung der Beobachtungen betrifft, so wird man den Verfassern darin beistimmen können, daß sie sich jedes Versuches einer Theorie enthalten. Man könnte ja leicht die Auffassung Lockyers kombinieren mit den Folgerungen, die aus dem Auftreten eines starken kontinuierlichen Spektrums zu ziehen sind und die Erscheinung beschreiben als die Superposition von Umkehrung, unsymmetrischer Verbreiterung und Selbstumkehrung und dabei die Selbstinduktion als temperaturerhöhendes Mittel annehmen, das durch Steigerung der Menge des Metalldampfes und durch Erhöhung der kontinuierlichen Emission der Flüssigkeitsteilchen oder des komprimierten Gases die Umkehrungserscheinungen begünstigt; allein wenn man die sonstigen Beobachtungen über den Einfluß der Selbstinduktion und ähnliches ins Auge faßt, muß man sagen, daß eine derartige Erklärung doch wertlos ist. Es gewinnt vielmehr dann die Meinung, daß bei der Erzeugung der Funkenspektren irgend welche, bisher nicht genügend bekannte elektrische Eigenschaften der Materie eine entscheidende Rolle spielen, ohne deren Kenntnis alle Erklärungsversuche der Funkenspektren scheitern müssen.

In anderem Zusammenhange wie Hale hat auch der Ref. sich mit den Spektren von Flüssigkeitsentladungen beschäftigt. 1) Es handelte sich zunächst um das Spektrum des unter Flüssigkeiten brennenden Bogens und um die Frage nach dem Ursprung des Swanspektrums. Zur Prüfung des Einflusses des umgebenden Mediums wurde auch der Flüssigkeits-Es zeigte sich, daß derselbe sich durchaus verfunken untersucht. schieden verhält je nachdem man Büschelentladung, nicht kondensierten oder kondensierten Funken anwendet. Bei der ersten Form der Entladung überwiegt der Einfluß des Mediums, das Elektrodenmaterial ist gleichgültig. Da die Büschelentladung nur in schlecht leitenden Flüssigkeiten herbeizuführen ist, erhält man meist das Swanspektrum mit den Linien des Wasserstoffs. Im zweiten Falle erhält man ein Gemisch der Spektren des Mediums und der Elektroden und im dritten endlich treten nur die Spektren der Elektroden auf, zusammen mit einem starken kontinuierlichen Emissionsspektrum. Es wurden zahlreiche Flüssigkeiten und Metalle geprüft; von letzteren z. B. Cu, Al, Fe, dabei zeigten sich ähnliche Umkehrungen wie bei Wilsing, Hale und Lockyer; auf kontinuierlichem Grunde waren helle und dunkle Linien zu sehen, die gegen den Luftfunken erhebliche Intensitätsunterschiede aufwiesen und bedeutende, scheinbare Verschiebungen zeigten. Zu einer genauen Messung der Verschiebungen reicht jedoch die Dispersion der mit einem kleinen Rowlandschen Konkavgitter von 1 m Krümmungsradius hergestellten Photographieen nicht aus. Was das Detail anlangt, so mag noch erwähnt werden, daß die mit einem großen Induktorium von I m Schlagweite hergestellten Funken sich wesentlich anders verhielten wie



<sup>1)</sup> H. Konen, Spektra der Entladungen in Flüssigkeiten. Phys. Zeitschr. 3. S. 537-539. 1902; Ein Beitrag zur Kenntnis spektroskopischer Methoden. Ann. d. Phys. (4) 9. S. 742-780. 1902; Astrophys. J. 17. S. 81-86. 1903.

diejenigen des Wechselstromtransformators, welche Hale benutzte, sowie die Beobachtung des Spektrums des Wasserdampses, das umgekehrt in allen Funken in wässerigen Lösungen auftrat.

An die Intensitätsunterschiede, die die Linien des Funkens und des Bogens unter Wasser gegen Luft zeigen, knüpsen nun einige Arbeiten Hartmanns und Eberhards an, in deren Verlauf weiterhin die Frage nach dem Zusammenhang der Funkenspektren mit den Bogenspektren berührt und auf die die Streitfrage nach der hypothetischen Temperatur des elektrischen Funkens eingegangen wurde. Infolgedessen ergriffen auch Scheiner, H. C. Vogel und Kayser in der Angelegenheit das Wort. Wir wollen uns hier unter Ausschließung alles Polemischen ganz auf die die Funkenspektra betreffende Seite der Publikationen beschränken.

In einer ersten Arbeit finden Hartmann und Eberhard, 1) daß in dem unter Wasser brennenden Bogen Linien auftraten, welche an der Luft entweder sehr schwach sind oder gänzlich fehlen, und bisher als charakteristische Funkenlinien angesehen wurden. Dies gilt z. B. von Linien des Si, Mg, Zn, Cd und Al und insbesondere auch von der Magnesiumlinie 4481. Die betreffenden Linien sind dabei wesentlich schärfer als in Luft.

Es liegt nahe, den Grund für die auch beim Funken beobachteten Unterschiede zunächst in einer Herabsetzung der Temperatur zu suchen, die eintritt, wenn der Bogen in einer Flüssigkeit brennt. Die Verf. stellten demnach Versuche an, indem sie den Bogen zwischen zwei Elektroden brennen ließen, von denen die eine mit flüssiger Luft gekühlt war. Es zeigte sich jedoch, daß die Abkühlung nichts ausmachte, wohl aber eine starke Erwärmung, falls man den Funken überschlagen ließ. Da im letzteren Falle jedoch die Dampfmenge erheblich vermehrt wird, läßt sich aus einer Intensitätszunahme kein Schluß ziehen.

Drittens kann die Natur der umgebenden Atmosphäre von Einfluß sein. In der Tat haben ja Crew, Basquin²) und Porter³) gefunden, daß Atmosphären von Wasserstoff, Stickstoff oder anderen Gasen die Intensität einzelner Linien beeinflussen. So prüfen Hartmann und Eberhard den Effekt von Wasserstoff auf die Linie 4481 des Mg und finden, daß sie in der Tat verstärkt wird. Es schien also zunächst, als ob der durch den Bogen selbst in der Flüssigkeit erzeugte Wasserstoff die Ursache der Intensitätsänderungen sei, wie auch der Ref. schon vermutet hatte.

Ferner ergab sich der Schluß, daß die Intensitätsänderungen der Linie 4481 nicht als Maßstab der Temperatur des leuchtenden Gases benutzt werden können, da die Intensität der Linie von Umständen abhängt, die mit der Temperatur in keinem festgestellten Zusammenhange stehen.

<sup>1)</sup> J. Hartmann und G. Eberhard, Über das Auftreten von Funkenlinien in Bogenspektren. Sitzb. Berl. Akad. 1903. S. 40—42; Astrophys. J. 17. S. 229—232. 1903.

<sup>2)</sup> Kayser, Handbuch. II. S. 255, 256.

<sup>3)</sup> R. A. Porter, Astrophys. J. 15. S. 274. 1902.

Das Studium der Linie 4481 ist dann der Ausgangspunkt für eine zweite Arbeit Hartmanns. 1). Die Linie 4481 des Magnesiums ist der Gegenstand zahlreicher Untersuchungen gewesen. Sie sehlt, wenn man ein Magnesiumsalz in den Kohlebogen bringt. Dagegen erhält man sie, wie Liveing und Dewar fanden, wenn man den Bogen zwischen Magnesiumstäben brennt, und sie wird besonders stark, wenn man einen Bogen mit rotierenden Elektroden nach Crew anwendet. Endlich wird sie in Wasserstossatmosphäre oder unter Wasser verstärkt und gewinnt an Schärfe, wie schon ausgeführt.

Im Funken tritt die Linie regelmäßig auf, kann aber zum Verschwinden gebracht werden, wenn man Selbstinduktion einschaltet oder die Elektroden zum Glühen erhitzt.

In den Sternspektren der ersten Klasse findet man sie regelmäßig, während sie in der zweiten und dritten fehlt.

Mit der Frage nach den Bedingungen, unter denen die Linie scharf wird, beschäftigten sich Crew, <sup>2</sup>) Huggins <sup>3</sup>) und Hartmann. <sup>4</sup>) Ersterer warf die Frage auf, die Hartmann in der bereits besprochenen Arbeit beantwortet, und Lord und Lady Huggins finden unter älteren Aufnahmen auch solche, in denen 4481 scharf erscheint. Sie glauben dies mit der Plötzlichkeit der Entladung, also auch mit der Selbstinduktion in Zusammenhang bringen zu müssen, geben aber keine genauen Bedingungen an, die den Effekt sichern. Auch im Glimmlichte finden sie die Linie scharf.

Hier setzt nun Hartmann ein, indem er die Bedingungen untersucht, von denen das Auftreten der Linie 4481 im Bogen abhängt. Er wiederholt zunächst die Versuche Crews mit rotierenden Elektroden, findet dann, daß die Linie auch im ruhenden Bogen, aber nur an den Elektroden auftritt, und geht schließlich dazu über, die Stromstärke immer mehr zu verringern. Dabei zeigt sich nun, daß die Linie 4481 um so stärker wird, je schwächer der Strom ist. Geht man von 8 zu 0,4 Amp., so steigt die Intensität von 0,03 auf 10 und wird bei 2 Amp. ungefähr gleich derjenigen der Linie 4352. Um die Bildung einer Funkenentladung zu verhindern, war jede Induktion im Stromkreise vermieden.

Wohl mit Recht zieht Hartmann aus dem geschilderten Verhalten der Linie 4481 nun den Schluß, daß dieselbe mindestens nicht einer höheren Temperatur angehöre, sofern man überhaupt einen Zusammenhang zwischen der Stromstärke und der Temperatur des Bogens annimmt.

<sup>1)</sup> J. Hartmann, Über einen neuen Zusammenhang zwischen Bogen- und Funkenspektren. Sitzb. Berl. Akad. 1903. S. 234—244; Astrophys. J. 17. S. 270 bis 281. 1903.

<sup>2)</sup> H. Crew, Note on the wave-length of the magnesium line at  $\lambda$  4481 Astrophys. J. 16. S. 246-248. 1902.

<sup>3)</sup> Sir W. Huggins und Lady Huggins. Preliminary note on some modifications of the magnesium line at  $\lambda$  4481 under different laboratory conditions of the spark discharge. Astrophys. J. 17. S. 145—146. 1903.

<sup>4)</sup> J. Hartmann, Phys. Zeitschr. 4. S. 424-429. 1903; siehe oben.

Zur Erklärung der Intensitätsänderungen zieht der Verf. dann im wesentlichen zwei Momente in Betracht. Zunächst erörtert er, ob in dem kleinen Bogen zeitliche Variationen stattfinden könnten, so daß vielleicht nur im ersten Augenblick des Anzündens die Linie 4481 in ihrer vollen Stärke auftrete, um dann nachzulassen.

Indem er die Beantwortung dieser Frage — mit Recht — weiteren Experimenten vorbehält, trägt er dann eine Auffassung vor, die sich eng an die Experimente von Schenck, Hemsalech und anderen anschließt. Er bezeichnet nämlich die Linie 4481 geradezu als eine Linie niedriger Temperatur, d. h. er nimmt an, daß wir es hier mit Elektrolumineszenz zu tun haben. Die Leuchtfähigkeit der die Wellenlänge 4481 emittierenden Teilchen soll von ihrer Ladung abhängen und diese wiederum von der Leitfähigkeit der umgebenden Gase. Befinden sich z. B. die betreffenden geladenen Teile in einem Bogen, in dem viel Metalldampf gegenwärtig ist — gewöhnlicher Bogen, starker Strom — oder in einem Funken mit erhitzten Elektroden, so sollen die Ladungen durch die gute Leitfähigkeit verloren gehen, ehe eine Emission eintreten kann.

Hartmann findet dann ferner, daß man bei relativ geringer Stromstärke auch noch denselben Effekt erreichen kann, wenn man die Betriebsspannung des Bogens verringert, er zeigt, daß man auch mit anderen Substanzen, z.B. Blei und Wismut, die gleichen Erscheinungen erhält und weist schließlich auf die Bedeutung hin, die die Methode des kleinen Bogens dadurch gewinnen kann, daß sie zur Auffindung zusammengehöriger Linien brauchbar ist.

Fassen wir das Resultat Hartmanns zusammen, so werden wir ein positives und ein negatives Ergebnis unterscheiden müssen. Das letztere bestätigt die schon von Liveing und Dewar 1888 ausgesprochene Vermutung, 1) daß man keinen Anlaß habe, die Temperatur des Funkens höher anzunehmen, als die des Bogens, eher umgekehrt. Das erste ersetzt die Temperaturwirkung durch eine elektrische.

Nun ist diese Erklärung ja natürlich nur ein Anfang und bedarf einer eingehenderen und umfassenderen Prüfung, als an dem speziellen Material möglich ist, das hier in Frage kam. Auch dürften sich wohl Schwierigkeiten ergeben, wenn man einen solchen Versuch unternehmen wollte. Allein man muß andererseits zugeben, daß die Auffassung Hartmanns nicht nur seine eigenen Beobachtungen plausibel macht, sondern entschieden die Richtung angibt, auf welche alle neueren Untersuchungen über nicht kontinuierliche Emission hinweisen, wenigstens wenn man sich auf Linienspektren beschränkt. Um nur ein Beispiel zu nennen, so kommt Lenard<sup>2</sup>) in einer Untersuchung der Bogenspektra einiger Metalle und der räumlichen Verteilung der einzelnen Emissionen derselben im Flammenbogen zu einer ganz nahe verwandten Ansicht. Er findet, daß die Linien der einzelnen Serien, z. B. des

<sup>1)</sup> Vergl. Hartmann, l. c. S. 8; Kayser, Spektroskopie. Bd. II. S. 181, 336.

<sup>2)</sup> P. Lenard, Über den elektrischen Bogen und die Spektren der Metalle. Ann. d. Phys. (4) 11. S. 636-650. 1903.

Natriums, in räumlich völlig getrennten, konzentrischen Hohlmänteln des Flammenbogens auftreten. Da nun der Linienabstand der Paare eine Funktion des Atomgewichtes ist, dieses also in den verschiedenen Teilen des Bogens nicht variiert haben kann, so wird auf eine Änderung der elektrischen Eigenschaften, also der Ladung, geschlossen. Im Einklang mit früheren Beobachtungen an brennenden Gasen und unter Berufung auf andere Arbeiten bezeichnet es daher Lenard als wahrscheinlich, daß die Metallatome fortwährend wechselnde Ladungen tragen und daß in der Reihe der Zustände, die dabei durchlaufen werden, einer der Nebenserie, einer der Hauptserie entspricht u. s. w.

Es ist kaum zweifelhaft, daß hier der Ansatzpunkt zu wichtigen Umwälzungen vorhanden ist, wenn man auch zunächst die weitere Entwicklung abwarten muß. Beweisen läßt sich einstweilen noch nicht viel und das meiste bleibt der persönlichen Auffassung überlassen.

Durch das positive Resultat Hartmanns werden nun direkt die Versuche getroffen, Spektrallinien als Index der Temperatur zu verwenden. In neuerer Zeit ist Scheiner der Hauptvertreter dieser Richtung, gegen die schon Liveing und Dewar, sowie Kayser<sup>1</sup>) gewichtige Bedenken erhoben haben. Die Arbeiten Hartmann und Eberhards regten die Frage von neuem an und wir verzeichnen kurz die Publikationen, die in der Diskussion erfolgten.

Zunächst formuliert Scheiner<sup>2</sup>) seine Ansicht aufs neue, bezweifelt, ob die Temperatur im Wasserbogen wirklich niedriger sei, als in der Luft und sucht nachzuweisen, daß seine Ansicht aus dem Kirchhoffschen Gesetze folge.

Auf diese Kritik antworten Hartmann und Eberhard,<sup>3</sup>) indem sie zeigen, daß Scheiner bei Aufstellung seiner Hypothese von falschen experimentellen Voraussetzungen ausgegangen sei. Insbesondere wird betont, daß die Vogelsche Typentheorie durch die Einwände gegen Scheiner nicht berührt werde.

An die astrophysikalische Seite der Sache knüpft dann H. C. Vogel<sup>4</sup>) an, indem er zeigt, daß auch die astronomischen Voraussetzungen Scheiners gegenüber dem neueren Material nicht mehr standhalten. Nur in der Klasse I ist die Linie 4481 vorhanden, konnte also, wenn überhaupt, nur dort zur Temperaturbestimmung dienen.

Allein hier steht ihre Intensität anscheinend in Zusammenhang mit der Mächtigkeit der Wasserstoffatmosphäre.

- 1) Kayser, Spektroskopie. Bd. II. S. 181.
- 2) J. Scheiner, Über die Verwendung von Linien des Magnesiumspektrums zur Temperaturbestimmung von Fixsternatmosphären. Astron. Nachr. 161. S. 263 267. 1903.
- 3) J. Hartmann und G. Eberhard, Über das Verhalten der Magnesiumlinien  $\lambda$  4481 und  $\lambda$  4352. Astr. Nachr. 161. S. 369-316. 1903.
- 4) H. C. Vogel, Sind die Linien  $\lambda$  4481 und  $\lambda$  4352 des Magnesiumspektrums geeignet, Aufschlüsse über die Temperatur der Sternatmosphären zu geben? Astron. Nachr. 161. S. 365-370. 1903.

Inzwischen antwortet Scheiner<sup>1</sup>) gegen die zweite Publikation Hartmanns, indem er den Zusammenhang zwischen dem Kirchhoffschen Gesetz und der Emission der Linie 4481 herzustellen sucht und der Meinung ist, der kleine Bogen lasse sich als Funke auffassen.

Eine Erklärung Vogels<sup>2</sup>) und eine Zusammenfassung der physikalischen Seite der Angelegenheit durch Kayser<sup>3</sup>) machen den Beschluß.

Im Einklang mit den Ausführungen des letzteren wird man als positives Ergebnis der Diskussion die Feststellung bezeichnen können, daß Funkenlinien im allgemeinen nicht zu Temperaturbestimmungen verwendbar sind, und daß speziell die Linie 4481 Mg weder von der physikalischen Seite, noch von der astronomischen Seite her als Maßstab zur Bestimmung von Sterntemperaturen dienen kann.

Der Versuch, aus Linienspektren die Temperatur des strahlenden Körpers in ähnlicher Weise zu bestimmen, wie es bei festen Körpern möglich ist, ist zu naheliegend, um die Hoffnung ganz aufzugeben, daß man doch, wenn auch nicht so direkt wie Scheiner will, zum Ziele kommen könne.

Vielleicht ist in geeigneten Fällen der von Kayser<sup>4</sup>) vorgeschlagene und von Langenbach<sup>5</sup>) versuchte Weg gangbar.

Unter der Voraussetzung von Temperaturstrahlung müssen nämlich nach dem Kirchhoffschen Gesetz die Linien einer Serie, welche von einer unendlich dicken Schicht ausgesendet wird, dieselbe Intensitätsverteilung zeigen, wie das Spektrum eines absolut schwarzen Körpers. Könnte man also die relativen Intensitäten der Linie einer solchen Serie photometrisch oder bolometrisch bestimmen, so würde man ungefähr die Lage des Maximums der Energiekurve und damit die Temperatur bestimmen können.

Man sieht, daß zahlreiche Voraussetzungen und Korrekturen notwendig sind zu diesem Verfahren. Aber er bietet doch wenigstens eine Möglichkeit.

Langenbach hat in diesem Sinne die Intensitäten innerhalb der Wasserstoffserie photometrisch verglichen, indem er durch verschiedene Entladungspotentiale in einer Geißlerschen Röhre verschiedene Temperaturen hervorzurufen suchte. Es zeigte sich, daß mit steigender Stromstärke und abnehmendem Druck das Maximum innerhalb der Serie nach dem blauen Ende wandert, so daß z. B. von den drei Linien  $H_{\alpha}$ ,  $H_{\beta}$ ,  $H_{\gamma}$  die Intensität der letzten im Verhältnis am schnellsten wächst. Ferner

<sup>1)</sup> J. Scheiner, Über die Verwendung von Linien des Magnesiumspektrums zur Temperaturbestimmung von Fixsternatmosphären. Astron. Nachr. 162. S. 35 bis 40. 1903.

<sup>2)</sup> H. C. Vogel, Astron. Nachr. 162. S. 159-160. 1903.

<sup>3)</sup> H. Kayser, Zur Bestimmung der Temperatur der Sterne. Astron. Nachr. 162. S. 276-282. 1903.

<sup>4)</sup> H. Kayser, l. c. S. 281.

<sup>5)</sup> K. Langenbach, Über Intensitätsverteilung in Linienspektren. Diss. Bonn 1902. 44 S.; Ann. d. Phys. (4) 10. S. 789-815. 1903.

wurde der Einfluß von Selbstinduktion, Kapazität und Funkenstrecken geprüft und von verschiedener, ziemlich komplizierter Wirkung auf die Intensität besunden. Die bei höheren Drucken verbreiterten Linien wurden durch Einschaltung von Selbstinduktion in scharse verwandelt.

Handelt es sich bei Langenbach auch nur um orientierende Vorversuche, so dürfte doch der Nachweis erbracht sein, daß es nicht ganz aussichtslos ist, auf demselben Wege fortzugehen mit dem Ziel einer Temperaturbestimmung. Freilich müßte erst einmal wenigstens für ein Beispiel einer Linienemission der Beweis geliefert werden, daß wir es mit Temperaturstrahlung zu tun haben. Allein eben für diesen Beweis wäre viel gewonnen, wenn es gelänge, zu zeigen, daß innerhalb einer Serie die Intensitätsverteilung dem Strahlungsgesetz der festen Körper folgt.

Einen direkteren Weg, um die Beeinflussung eines Funkenspektrums durch die Temperatur zu verfolgen, schlagen Crew und Baker ein. 1) Crew bemerkte gelegentlich, als er Funken zwischen den Kohlen eines Bogens überschlagen ließ unmittelbar nachdem der Bogen erloschen war, daß die Linien des Funkens sich erst allmählich entwickelten und nicht sogleich mit dem Funken einsetzten. Um diese Erscheinung und ihren Zusammenhang mit der allmählichen Abkühlung der Funkenstrecke und der Elekroden näher zu verfolgen, konstruierten sich die Verf. eine sehr sinnreiche Anordnung, die gestattete, das Funkenspektrum beliebige, genau meßbare Zeiten nach dem Erlöschen des Bogens und mit variabler Expositionszeit aufzunehmen. Ihre mechanische Einrichtung leistete folgende Manipulationen: 1. sie entzündet den Bogen und unterbricht ihn nach einigen Sekunden, nachdem die Elektroden heiß geworden sind; 2. sie schließt ein kurzes Zeitintervall darauf den Sekundärkreis eines Induktoriums durch die Kohlen und den Raum des erloschenen Bogens; 3. sie öffnet nach einer variablen, aber meßbaren Zeit einen Schirm vor dem Spalt des Spektrographen und exponiert so die Platte für einen bestimmten, ebenfalls regulierbaren Zeitraum; 4. sie unterbricht den Funken. Da sich nun diese Reihenfolge automatisch beliebig oft in der gleichen Weise wiederholen läßt, wird es möglich, trotz der kurzen Expositionszeit Photographieen zu erhalten, welche dem Aussehen des Funkenspektrums zu einer ganz bestimmten Zeit nach dem Erlöschen Die Aufnahme selbst geschah mit einem des Bogens entsprechen. Konkavgitter.

Es ergab sich nun im Einklang mit anderen, früheren Beobachtungen, daß das Funkenspektrum schwach ist, so lange die Funkenstrecke noch eine hohe Temperatur besitzt. <sup>1</sup>/<sub>6</sub> Sekunde nach der Unterbrechung des Bogens ist das Funkenspektrum noch sehr schwach. Es nimmt an Intensität in dem Maße zu, wie die Abkühlung fortschreitet.

Im einzelnen verhalten sich nun die Teile des Funkenspektrums durchaus verschieden.

Die Cyanbanden erscheinen unabhängig von der Zeit nach dem Erlöschen des Bogens mit gleicher Intensität.



<sup>1)</sup> H. Crew und S. C. Baker, On the thermal development of the spark spectrum of carbon. Astrophys. J. 16. S. 61-72. 1902.

Die Linien der Kohle sind wenig zahlreich und schwach; 4556 fehlt im "heißen", 4267 im "kalten" Funken, sobald man Selbstinduktion einschaltet u. a. mehr.

Die Luftlinien fehlen völlig, wenn das Zeitintervall kleiner ist als 0,75 Sekunde. Die Stickstoffbanden kommen stark in Intervallen bis zu 0,75 Sekunde, darüber werden sie schwächer, über 3 Sekunden sind nur noch Spuren da.

Auffällige Unterschiede zeigen auch die Metalllinien. Z. B. ist das Kaliumpaar 4044/4047 schwach im Bogen, es fehlt in dem gewöhnlichen Funken; im heißen bildet es die stärksten Linien. Die dazwischenliegende Eisenlinie 4045 verhält sich entgegengesetzt.

Im allgemeinen finden die Verf. drei Klassen von Erscheinungen.

1. Neue Verunreinigungen, die im heißen Funken auftreten, im kalten fehlen, z. B. Tl. 2. Intensitätsunterschiede innerhalb der Linien eines Elementes; dabei werden die Linien teils verstärkt, wie Ca 4226, teils geschwächt, wie Ca 3968 und 3934. Linien einer Serie verhalten sich dagegen gleich.

3. Indifferenz der Linien einzelner Elemente, z. B. Cu 3279/3247, Al, Fl.

Betreffs der Erklärung der Beobachtungen drücken die Verf. sich sehr vorsichtig aus, deuten aber doch an, daß sie in erster Linie geneigt sind, einen Temperatureffekt anzunehmen, bei dem der Bogen der höchsten, der Funke der niedrigsten Temperatur entspricht und der "heiße" Funke in seinen verschiedenen Formen den Zwischenstadien darstellt.

Allerdings muß dabei streng zwischen der Temperatur im gewöhnlichen Sinne und der Temperatur im Sinne der Verf. unterschieden werden. Denn nicht die Temperatur der leuchtenden Substanzen selbst wird unmittelbar variiert, sondern eigentlich nur die Temperatur des umgebenden Mediums.

Es liegt also nahe im Sinne Hartmanns, mit dessen Versuchen sich diejenigen Crews überhaupt eng berühren, das entscheidende Moment nicht in der Temperatur selbst, sondern in der durch sie bedingten Leitfähigkeit oder Ionisierung des die leuchtende Materie umgebenden Mediums zu suchen.

Dagegen wendet Crew freilich ein, daß der Effekt noch fünf Sekunden nach Erlöschen des Bogens andauere und daß man außer der Temperatur nicht leicht sich einen Effekt denken könne, der dasselbe leiste.

Allein dieser Einwand wird schwerlich als entscheidend angesehen werden können und so dürfte man Crew beistimmen, wenn er schließlich die Tatsachen allein als solche konstatiert, ohne sich für eine bestimmte Ansicht zu entscheiden.

Wie viele Umstände eine vollständige Theorie berücksichtigen müßte und wie verwickelt die Dinge auch schon für die Frage nach der Temperatur der leuchtenden Metallmolekel liegen, lehren die Untersuchungen über den Einfluß der Selbstinduktion, welche seit Schuster und Hemsalech 1) von zahlreichen Beobachtern fortgesetzt worden sind.

(Wird fortgesetzt.)

<sup>1)</sup> cfr. Kayser, Spektroskopie. Bd. II. S. 171, 160.

# Über Tiefenvorstellung und Tiefenwahrnehmung und ihre Beziehung zur stereoskopischen Photographie.

Von R. Kothe (Bonn a./Rh)

Mit 3 Abbildungen.

(Schluß von S. 268—276.)

Die wichtigsten Momente, welche uns zur Wahrnehmung des Körperlichen bestimmen, wurden erst durch Wheatstone erkannt. Dieser fand, daß die Bilder, die beim Betrachten eines Körpers in beiden Netzhäuten entstehen, da die Augen eine verschiedene Stellung im Raume einnehmen, perspektivisch verschieden sind, und wies nach, daß, wenn jedem Auge dasjenige Bild des Körpers als flächenhafte Zeichnung dargeboten wird, welches genau die Projektion des Gegenstandes für das Auge sein würde, und wenn man durch passende Einstellung der Augen die Vereinigung der beiden Zeichnungen ermöglicht, dann die Wahrnehmung des Körperlichen mit gleicher Genauigkeit erfolgt, als wenn wir den Gegenstand selbst betrachten.

Eine Vergleichung perspektivisch verschiedener Bilder kann auch monokular zustandekommen durch Bewegung des Kopfes (Helmholtz). Wenn jemand, der zwei gesunde Augen hat, eins derselben schließt und nun unbekannte Gegenstände von unregelmäßiger Form betrachtet, so erhält er keine sichere Vorstellung von ihrer Form. Sowie er aber den Kopf bewegt, bekommt er die richtige Anschauung. Für einäugige Personen sind daher die Veränderungen der Netzhautbilder das wertvollste Moment, um zu einer richtigen Vorstellung von der Ausdehnung der Gegenstände in der dritten Dimension zu gelangen 1). Diese Vorstellung kommt bei Veränderungen der Netzhautbilder durch Bewegung des Kopfes dadurch zustande, daß das augenblickliche Bild mit dem in der Erinnerung bewahrten, unmittelbar vorhergegangenen Bilde im Auge verglichen wird. Die Beurteilung der Entfernungen mittels der gleichzeitigen

<sup>1)</sup> Es kann nicht geleugnet werden, daß einäugige Maler Relief und Körperlichkeit ebensowohl sicher wahrnehmen als richtig wiedergeben können; cf. Magnani, La visione monoculare e la pittura. Arch. di Ottalmol. VII. S. 129.

Bilder beider Augen ist aber viel sicherer und genauer als die Vergleichung mittels der Erinnerung.

"Zwei Bilder, welche einen stereoskopischen Effekt machen sollen, müssen also zwei verschiedenen perspektivischen Ansichten desselben Gegenstandes entsprechen, welche von verschiedenen Gesichtspunkten aus aufgenommen sind. Sie dürfen einander also nicht gleich sein, vielmehr müssen, verglichen mit den Bildern unendlich entfernter Punkte, die Bilder näherer Punkte in der Zeichnung für das rechte Auge desto mehr nach links hin, in dem Bilde für das linke Auge desto mehr nach rechts hin liegen, je näher die Objekte dem Beobachter sind" (Helmholtz1). Denken wir uns nun (unter der Voraussetzung, daß jedem Zapfen des einen Auges ein bestimmter Zapfen des andern Auges entspricht) beide Netzhäute mit diesen inkongruenten Bildern so aufeinander gelegt, daß sich die fixierten Punkte decken, so können die Bilder der vor und hinter dem fixierten Punkte gelegenen Punkte nicht die gleiche Lage zum Fixationspunkte haben, mithin nicht auf korrespondierende Netzhautpunkte fallen können; sie müssen sich vielmehr auf disparaten Punkten (Fechner) abbilden. Diese Differenzen, diese ... Ouerdisparationen" sind es nun, welche wir als Tiefenunterschiede wahrnehmen.

Der Streit darüber, ob die Netzhautfunktionen als angeboren oder erworben zu betrachten seien, ist auch heute noch nicht vollständig geschlichtet. Die Empiristen nehmen an, daß, wie die Deutung aller Sinnesempfindungen überhaupt erlernt werden müsse, so auch alle Raumvorstellungen, welche durch gewisse Empfindungen hervorgerusen werden, durch die Ersahrung gewonnen seien. Die disparaten Bilder, die beim Betrachten eines körperlichen Objektes in beiden Netzhäuten entstehen, werden nicht als Doppelbilder wahrgenommen, sondern verschmolzen, da "wir durch viele Ersahrung gelernt haben, daß gewissen disparaten Punkten unserer Netzhaut ein einsacher Punkt im Raume entspricht, welcher vor oder hinter dem fixierten Punkte liegt. Durch die Häufigkeit der Ersahrungen ist uns die Kombination dieser disparaten Punkte so geläufig geworden, daß es uns schwer wird, sie zu unterlassen."3)

Als Stütze der empiristischen Auffassung der Netzhautsunktionen, bezw. der Tiesenwahrnehmung werden mit Recht die Beobachtungen herangezogen, die an ersolgreich operierten Blindgeborenen gemacht sind. So haben in neuerer Zeit Uhthoss und Ahlström<sup>5</sup>) über Kranke berichtet, die durch Operation einer kongenitalen

<sup>1)</sup> l. c. S. 782.

<sup>2)</sup> Siehe die Ableitung des Begriffs der Querdisparation bei Heine, l. c. 152 ff.

<sup>3)</sup> Aubert, l. c. S. 618.

<sup>4)</sup> Uhthoff, Weitere Beiträge zum Sehenlernen blind geborener und später mit Erfolg operierter Menschen u. s. w. Zeitschr. f. Psychologie u. Physiologie d. Sinnesorgane. Bd. XIV. S. 197.

<sup>5)</sup> Ahlström, Beobachtungen über das Sehenlernen eines mit gutem Resultat operierten 9jährigen Blindgeborenen. Skandinav, Arch. f. Physiologie. Bd. VII. S. 113.

doppelseitigen Katarakt sehend gemacht wurden. In diesen Fällen mußte anfangs die Gesichtsempfindung stets durch den Tastsinn kontrolliert werden; große Schwierigkeit machte besonders das Schätzen der Entfernung, das Begreifen stereometrischer Figuren.

Die Lehre von den angeborenen Raumwerten der Netzhaut vermag sich dagegen nur schwer allgemeine Anerkennung zu verschaffen. Zuletzt ist Schlodtmann') für sie eingetreten, ohne indes zwingende Beweise herbeibringen zu können. Übrigens hat der Gegensatz zwischen Nativismus und Empirismus im Lichte der Darwinschen Lehre an Schärse verloren. Zwischen angeborenen und erworbenen Funktionen besteht, wie Hering') selbst sagt, kein prinzipieller, sondern nur ein gradweiser Unterschied; der Nativist bezeichnet das, was der Empirist als einen Erwerb des individuellen Lebens ansieht, als einen Erwerb des Lebens aller jener zahllosen Wesen, mit welchen das jetzt lebende Individuum in aufsteigender Linie verwandt ist, und von welchen es das ihm Angeborene geerbt hat. Auch Hering leugnet also nicht den gewaltigen Einfluß, den Gebrauch und Übung auf die Funktionen unserer Organe und besonders der Sinnesorgane hat.

Die Inkongruenz der beim stereoskopischen Sehen auf beiden Netzhäuten entstehenden Bildchen ist, wenn es sich nicht etwa um sehr nahe Gegenstände handelt, nicht so groß, als man anzunehmen geneigt sein könnte. Die Verschiedenheit der Perspektive der in physiologischen Lehrbüchern abgebildeten stereoskopischen Zeichnungen ist meist stark übertrieben. Auch der Unterschied stereoskopischer Photogramme ist gering, und es gehört oft eine außerordentlich genaue Untersuchung dazu, um überhaupt Differenzen an den beiden Halbbildern zu entdecken. Und doch machen die Bilder, im Stereoskop betrachtet, einen naturwahren, plastischen Eindruck. Man kann daraus entnehmen, daß unsere Netzhäute für die geringsten Querdisparationen empfindlich sind. Dies wurde schon von Dove<sup>3</sup>) an überraschenden Beispielen gezeigt.

Helmholtz stellte über die *Genauigkeit* der binokularen Tiefenwahrnehmung Versuche an, und fand h, "daß die Vergleichung der Netzhautbilder beider Augen zum Zweck des stereoskopischen Sehens mit derselben Genauigkeit geschieht, mit welcher die kleinsten Abstände mit einem und demselben Auge gesehen werden". Hering h wies nach, daß Helmholtz zu einem unrichtigen Ergebnis kam, und erhielt bei seinen eigenen Versuchen Werte von ca. 10 Sekunden



<sup>1)</sup> Schlodtmann, Beitrag zur Lehre von der optischen Lokalisation bei Blindgeborenen. v. Graefes Arch. f. Ophth. Bd. 54. S. 256.

<sup>2)</sup> Hering, Zur Lehre vom Lichtsinn. Wien. 1878.

<sup>3)</sup> Dove, Optische Studien. Berlin. 1859.

<sup>4)</sup> l. c. S. 790.

<sup>5)</sup> Hering, Über die Grenzen der Sehschärfe. Bericht d. math.-phys. Klasse d. k. sächs. Gesellsch. d. Wissensch. Leipzig. 4. XII. 1899.

(was einer Querdisparation von 0,8  $\mu$  entsprechen wurde). Pulfrich bkam bei seinen Untersuchungen, die er in der Zeißschen Anstalt anstellte, bis 10 Sekunden und weniger herunter. Schließlich ermittelte Heine<sup>2</sup>), daß schon eine Querdisparation von weniger als 0,5  $\mu$  genügt, um einen Tiesenunterschied wahrnehmbar zu machen.

In vollkommenem Widerspruch zu dieser Auffassung, welche als physiologische Grundlage aller feineren Tiefenwahrnehmungen die Querdisparation der Netzhautbilder, also die Differenz gleichzeitiger Eindrücke annimmt, steht die Brückesche Erklärung, die in modifizierter Form neuerdings wieder von Ramon y Cajal³) aufgenommen wurde. Nach dem letztgenannten Autor gehört zum stereoskopischen Schen eine durch verschiedene Konvergenzzustände bedingte Serie optischer Eindrücke, die, in der Hirnrinde superponiert und nach außen projiziert, die körperliche Vorstellung ermöglichen, während die Ungleichheit des rechten und linken Bildes an und für sich zur Empfindung des Reliefs nichts beizutragen scheine. — Es sei dazu hier nur kurz bemerkt, daß gegen diese Erklärung verschiedene Erfahrungen und Versuche sprechen; im übrigen verweise ich auf die kritische Besprechung Heines.4)

Die Perzeption der Unterschiede der beiden Netzhautbilder gewährt uns, wie oben ersichtlich wurde, in erster Linie ein Urteil über die Entfernungsunterschiede verschiedener Objektpunkte (= relative Entfernung). Die Inkongruenz der beiden retinalen Halbbilder eines gesehenen körperlichen Gegenstandes ist nun um so geringer, je größer der Abstand zwischen demselben und dem Beschauer ist: mit zunehmender Entfernung nimmt das Relief rasch ab. werden daher aus der Größe der Querdisparationen auch einen Schluß auf die absolute Entfernung eines Objektes ziehen können; doch nur, wenn uns die Körperform schon bekannt ist. In den meisten Fällen sind wir indes zur Abschätzung der absoluten Entfernung auf andere Hilfsmittel (Akkommodation, Konvergenz, sowie Erfahrungsmomente) angewiesen. Man wird wohl in der Vermutung nicht fehlgehen, daß das Abschätzen der relativen Entfernung mittels des binokularen Sehens (also die eigentliche Tiefenwahrnehmung) in einem bestimmten abhängigen Verhältnis zu der Vorstellung von der absoluten Entfernung des betrachteten Objektes stehen muß.

Heine<sup>5</sup>) hat nun interessante Versuche darüber angestellt, "in wieweit wir imstande sind, lediglich auf Grund des binokularen Tiefsehens und bei Ausschluß aller jener Anhaltspunkte für die

<sup>1)</sup> Vortrag auf der Naturforscherversammlung 1899 in München. S. 9.

<sup>2)</sup> l. c. S. 154.

<sup>3)</sup> Ramon y Cajal, Struktur des Chiasma opt. Barth. Leipzig 1900.

<sup>4)</sup> l. c. S. 164 f.

<sup>5)</sup> Heine, Über Orthoskopie oder über die Abhängigkeit relativer Entfernungsschätzungen von der Vorstellung absoluter Entfernung. v. Graefes Archiv. f. Ophth. 1900. Bd. 51. S. 563.

richtige Tiefenwahrnehmung, welche auch beim Sehen mit nur einem Auge wirksam sind, die Form eines nach der Tiefe ausgedehnten Gegenstandes, insbesondere das Verhältnis seiner Tiefendimensionen zu seinen Breiten- bezw. Höhendimensionen richtig zu sehen" und gefunden, daß "wir die seitlichen Verschiedenheiten binokularer resp. stereoskopischer Halbbilder, bezw. die diesen Verschiedenheiten entsprechenden retinalen Querdisparationen im Sinne Herings um so mehr als Tiefenvorstellungen auswerten, je weiter entfernt wir uns das Objekt vorstellen." Die absolute Entfernung wurde nun von den meisten Versuchspersonen unterschätzt, ein vertikal gestelltes gleichseitiges Prisma erschien daher zu flach. "Je präziser wir die Entfernung des Objektes schätzen, um so richtiger werden die Bildverschiedenheiten ausgenutzt"; ist die Vorstellung der Entfernung eine der Wirklichkeit entsprechende, so wird eine richtige Einstellung des gleichseitigen Prismas auch als gleichseitig erkannt. Die Entfernung, innerhalb deren man das Prisma in bezug auf seine Tiefendimensionen so sieht, wie es wirklich ist, nennt Heine "Breite des orthoskopischen Sehens"; der orthoskopische Bezirk lag für ihn und Hofmann im "Hellzimmer" in einer Entfernung von  $\frac{1}{2}$ —I m, im "Dunkelzimmer"  $\frac{1}{3}$ — $\frac{1}{2}$  m. Diesseits dieser Entfernung erschien ein wirklich gleichseitiges Prisma zu hoch, jenseits zu flach.

Elschnig¹) hat ebenfalls gefunden, daß wir "körperliche Objekte in geringer Distanz nicht orthoskopisch sehen". Eine Kugel in 25-30 cm Entfernung betrachtet, erscheint in der Sagittallinie eiförmig verlängert. Die Überplastizität wird geringer, wenn wir die Kugel entfernen; in ca. 2 m Distanz erscheint sie normal und in ca. 6 m Distanz überhaupt nicht mehr plastisch. dafür, daß wir körperliche Objekte in geringer Distanz nicht orthoskopisch sehen, liegt, wie Elschnig ausführt, in dem Größenunterschiede der Netzhautbilder verschieden entfernter, gleich großer Elschnig macht ferner darauf aufmerksam, daß er Flächenteile. das "Übertrieben-körperlich-Sehen" schon früher, und zwar an stereoskopischen Photogrammen in natürlicher Größe, konstatiert habe. Die genaue Imitation der Stellung der Augen zueinander und zum betrachteten Objekt durch die photographische Doppelaufnahme liefert, wie er damals schon bemerkte, Bilder, die, im



<sup>1)</sup> Elschnig, Zur Kenntnis der binokularen Tiesenwahrnehmung. v. Graese's Arch. s. Ophth. 1901. Bd. 52. S. 204.

Stereoskop betrachtet, nicht in natürlicher Gestalt, sondern stark überplastisch erscheinen. Auch diese Erscheinung führt er auf die relativ geänderten Größenverhältnisse des abgebildeten Objektes zurück, welche "zu der durch die Querdisparation (Heine) gegebenen Plastizität des Photogramms urteilstäuschend hinzutreten". Daß das Überplastisch-Sehen der Objekte beim binokularen Sehakt viel weniger deutlich hervortritt, als bei Betrachtung von theoretisch richtigen Photogrammen, glaubt Elschnig folgendermaßen erklären zu können: "Die im Verhältnis zur Distanz der Objekte außerordentlich kleine hintere Brennweite unseres Auges bedingt es, daß der Größenunterschied der Netzhautbilder verschiedener gleich großer Teile körperlicher Objekte ein relativ geringer ist, weitaus geringer, als bei der photographischen Abbildung desselben Objektes in natürlicher Größe."

Heine 1) dagegen will die Erklärung Elschnigs nur für den Spezialfall, daß das Objekt im Verhältnis zur Brennweite der Objektive relativ groß ist (wie im Falle Elschnigs) gelten lassen; im allgemeinen aber erklärt er das Überplastisch-Sehen richtig aufgenommener Körper im Stereoskop, unter Berufung auf seine Untersuchungen über die Orthoskopie, damit, daß wir im Brewsterschen Stereoskop, wegen der durch die Prismen bewirkten relativen Divergenz (zu geringen Konvergenz) der Blicklinien die Objekte in andere, größere Entfernungen zu lokalisieren veranlaßt sind, als sie bei der Aufnahme tatsächlich vorhanden war, und daß wir daher die Ouerdisparationen der beiden im Stereoskop entstehenden retinalen Halbbilder entsprechend der größeren Entfernung des Gegenstandes besser ausnutzen und mehr im Sinne von Tiefenvorstellungen be-Die Richtigkeit dieser Erklärung gehe daraus hervor, daß im Spiegelstereoskop (bezw. Herings Haploskop) die vereinigten Halbbilder in normaler Plastik erscheinen, wenn sie nur in derselben Entfernung wie bei der Aufnahme und mit einer Konvergenz betrachtet werden, die der Konvergenz der aufnehmenden Objektive gleich ist.

Diese Einwände sucht Elschnig<sup>2</sup>) in einer weiteren Arbeit zu widerlegen, indem er zugleich die von Heine über die "Orthoskopie" aufgestellte Theorie angreift. Elschnig ermittelte zunächst

<sup>1)</sup> Heine, Über Orthostereoskopie. v. Graeses Arch. s. Ophth. 1902. Bd. 53. S. 307 f.

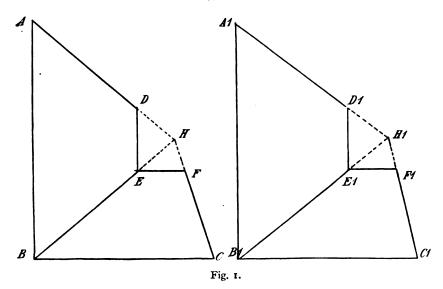
<sup>2)</sup> Elschnig, Weiterer Beitrag zur Kenntnis der binokularen Tiefenwahrnehmung. v. Gracies Arch, f. Ophth. 1902. Bd. 54. S. 411.

an verschiedenen Personen, daß (entgegen Heines Beobachtungen) eine richtig aufgenommene Kugel auch im Haploskop überplastisch (eiförmig) erscheint. Die Untersuchten gaben Abnahme der Plastizität an, sobald durch vorgesetzte adduzierende Prismen oder durch entsprechende Verschiebung der Haploskoparme die Konvergenz zu-Das wäre nach Heine leicht erklärlich, wenn mit der Zunahme der Konvergenz immer auch die geschätzte Entfernung des Objektes abnehmen würde. Es stellte sich jedoch bei den Versuchen heraus, daß es gleichgiltig war, ob hierbei das Objekt entfernter oder näher gesehen wurde. Damit glaubt Elschnig die Theorie Heines zum mindesten arg erschüttert zu haben und an seiner früheren Erklärung der Überplastizität richtig aufgenommener Bilder festhalten zu müssen. Die großen Unterschiede in seinen Beobachtungsresultaten und denen Heines glaubt er (l. c. S. 423) aus dem Unterschied in der Art des zum Studium unserer Fragen verwendeten Objektes erklären zu können. Er wirst Heine vor, daß durch die Verwendung von Prismen die Wirkung der Querdisparation ungebührlich in den Vordergrund geschoben, die zeichnerische Unregelmäßigkeit jedes Halbbildes dagegen geradezu ausgeschaltet sei, und zwar deshalb, weil der dem Objektiv zusehende Teil des Prismas, die Kante, nur eine einzige Dimension hat und auch jede Beurteilung der Längsausdehnung der Kante in Heines Photogrammen aufgehoben ist.

Es wird jedenfalls von Interesse sein, zu ergründen, welche der beiden Erklärungen für das Überplastisch-Sehen, sowohl beim binokularen Sehakt, als auch beim Betrachten stereoskopischer Photogramme, für richtig anerkannt werden muß. Die Theorie Heines stützt sich auf so exakte Untersuchungen und so überzeugende theoretische Erwägungen, daß man sie für sicher erwiesen halten möchte, wenn nicht eben von so autoritativer Seite her gewichtige Einwendungen dagegen erhoben worden wären. Wie verhält es sich nun mit der Theorie, die Elschnig selbst aufgestellt hat? Er führt, wie erwähnt, die Überschätzung der Tiefendimension in der Hauptsache auf "die relativ stärkere Vergrößerung der gegen den Beobachter prominenten, d. i. näher gelegenen Teile des körperlichen Objektes, also perspektivische Verzeichnung" zurück. Dieser Begriff ist identisch mit der "perspektivischen Verjüngung", wie wir oben, bei Besprechung der Linearperspektive, die Erscheinung, daß an sich gleiche Größen bei wachsender Entfernung kleiner zu werden scheinen, genannt haben. Wie zeigt sich nun diese perspektivische

Verjüngung in zwei stereoskopischen Halbbildern? Figur I wurde nach dem stereoskopischen Photogramm eines langen Korridors ausgeführt und stellt die horizontale Bodenfläche und die eine senkrechte Wand desselben dar. Wir erkennen nun sofort, daß die vorderen und hinteren Begrenzungslinien, sowohl die horizontalen, als auch vertikalen, in beiden Halbbildern einander gleich sind. Es ist also:

$$AB = A, B,; DE = D, E,;$$
  
 $BC = B, C,; EF = E, F,.$ 



Das Maß der Verjüngung ist also beiderseits genau gleich. Nun müssen aber, wie schon Helmholtz ausführte (s. oben), zwei stereoskopische, bezw. retinale Halbbilder stets perspektivisch verschieden sein. In unserem Falle bestehen diese Verschiedenheiten darin, daß die vertikale Ebene ABED im linken Halbbilde stärker verkürzt ist, als die entsprechende Ebene A, B, E, D, des rechten Halbbildes.

Wir müssen hier kurz auf den Begriff der "perspektivischen Verkürzung" eingehen. Von horizontalen, in Augenhöhe befindlichen Ebenen und ebenso von vertikalen, durch die Blicklinie gelegten Ebenen ist nur die vordere Kante sichtbar. Je mehr sich aber erstere nach oben oder unten, und letztere nach links oder rechts verschieben, desto mehr wird von der Ebene sichtbar, desto geringer wird die Verkürzung, weil der Gesichtswinkel, unter dem

die Ebene gesehen wird, sich vergrößert 1). Es ist nun leicht ersichtlich, daß in den beiden Netzhautbildern ein Unterschied in der Verkürzung nur in bezug auf vertikale Ebenen eintreten kann, daß dagegen die Verkürzung horizontaler Flächen beiderseits gleich sein muß, weil ja die beiden Augen in einer Horizontalen liegen. sehen wir denn auch in Figur 1, daß der Abstand zwischen EF und BC gleich dem zwischen E, F, und B, C, ist, während AB näher an DE liegt, als A, B, an D, E,. So kommt es, daß nähere Punkte im Vergleich zu entfernten für das linke Auge mehr nach rechts, für das rechte mehr nach links liegen; das macht sich dann auch an den Punkten der Linie BC und B, C, geltend. delt sich also hier um eine Querdisparation im Sinne Heines, und nur durch diese kommt der Unterschied in der Perspehtive zweier Halbbilder zustande. Die perspektivische Verjüngung dagegen an sich war in dem gewählten Beispiel gleich; hier können nur in einem ganz speziellen Falle Unterschiede eintreten, wenn es sich nämlich um besonders nahe Gegenstände handelt, die etwas seitlich von der Medianlinie gelegen sind, so daß sie dem einen Auge wesentlich näher sind als dem andern. Wir kommen darauf noch zurück.

Nun fordert aber Elschnig für die beiden Halbbilder gar keine Unterschiede in der Perspektive; ja er betont sogar, daß die Überschätzung der dritten Dimension auch beim monokularen Sehakt eintrete. Dann können wir allerdings Elschnig darin Recht geben, wenn er behauptet, daß "die relativ geänderten Größenverhältnisse urteilstäuschend zu der durch die Querdisparation gegebenen Plastizität hinzutreten"; sie bewirken dann aber, wie alle derartigen Hilfsmomente<sup>2</sup>), nur eine Tiefenvorstellung, haben jedoch mit der binokularen Tiefenwahrnehmung nichts zu tun. Sie mögen den gesamten Tiefeneindruck unterstützen, erleichtern; damit ist aber noch nicht erwiesen, daß sie es sind, die die Überschätzung der Tiefendimension beim binokularen Sehen bewirken, um so weniger als, wie eben Heine nachgewiesen hat, das Überplastisch-Sehen, sowohl beim Betrachten wirklicher Objekte, als auch ihrer

Alle Erscheinungsformen der linearen Perspektive beruhen also in letzter Linie darauf, daß gleich große Gegenstände unter gewissen Bedingungen verschieden groß gesehen werden.

<sup>2)</sup> Bei der von Elschnig als Versuchsobjekt verwendeten Kugel kommt außerdem noch die Wirkung der Schattenperspektive hinzu. Die Versuchsbedingungen sind hier also, wie Heine (v. Graefes Archiv f. Ophth. 1903. Bd. 55. S. 285) mit Recht sagt, zu kompliziert.

stereoskopischen Photogramme, auch dann eintritt, wenn nur Querdisparationen gegeben, alle andern Hilfsmomente dagegen ausgeschaltet sind.

Während nun Elschnig anfangs den Einfluß der perspektivischen Verzeichnung auf die Form des binokular vereinigten Ganzbildes in einer Urteilstäuschung erblickte, hat er am Schluß seiner letzten Arbeit (l. c. S. 424) eine ganz andere Auffassung geäußert, indem er behauptet, daß "eine perspektivische Verzeichnung allein mit Ausschluß jeglicher Querdisparation genügt, um eine Tiefenwahrnehmung an dem stereoskopisch vereinigten Ganzbilde zu erzeugen". Elschnig beruft sich auf Helmholtz, der den Nachweis dafür bereits erbracht habe. Allein so mißlich es für mich auch sein muß, mit Helmholtz in Widerspruch zu geraten, so glaube ich doch nicht, daß die angezogenen Figuren, die in dessen Handbuch auf Tafel III, B und C abgebildet sind, als beweiskräftig zu erachten sind. An diesen Figuren wollte Helmholtz dartun 1. c. S. 803), daß "die scheinbare Krümmung nicht allein von der gegenseitigen Lage der vertikalen Linien abhängt", sondern daß auch "die Unterschiede in den vertikalen Dimensionen (also Längsdisparationen) für beide Augen in Betracht kommen"1). Das Figurenpaar B soll die beiden Projektionen einer schachbreitartig gemusterten, weit entfernten und zylindrisch gekrümmten Fläche zeigen, das Paar C die einer konkaven Fläche. Dabei bedenkt Helmholtz nicht, daß bei weit entfernten Gegenständen vertikale Verschiedenheiten gar nicht vorkommen können. Denn, worauf ich oben bereits hinwies, "erscheinen uns vertikale Längen, welche dem rechten Auge näher liegen, nur dann unter größerem Gesichtswinkel als dem linken Auge, und umgekehrt", wenn es sich um sehr nahe Gegenstände handelt; davon habe ich mich auch durch oft wiederholte photographische Versuche überzeugt. Der körperliche Eindruck der Figurenpaare B und C im Stereoskop ist nun übrigens, wie mir mehrere Kollegen bestätigten, gar nicht bedeutend, und jedenfalls nicht größer, als wenn man nur eins von den Halbbildern betrachtet, und zwar monokular mit Anwendung einer dem Stereoskop entsprechenden Vergrößerung. In beiden Fällen handelt es sich also hier einzig und allein um den urteilstäuschenden



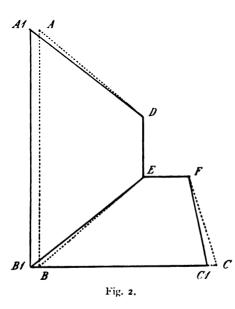
<sup>1)</sup> Um dies zu beweisen, sind, wie Helmholtz erwähnt, die horizontalen Distanzen der Vertikallinien überall gleich groß gezeichnet, nur die Krümmung der begrenzenden Querlinien ist verschieden. Daß aber bei den Halbbildern  $\mathcal B$  deutliche Querverschiedenheiten vorhanden sind, läßt sich leicht feststellen.

Einfluß der Perspektive an sich, nicht des Unterschiedes in der Perspektive. Wenn wir uns nun ähnliche Figuren herstellen, jedoch mit solchen Querdisparationen, wie sie in Wirklichkeit vorhanden sein müssen, dann wächst die Tiefenanschauung im Stereoskop sofort ungemein; denn jetzt erhalten wir eine wirkliche Wahrnehmung der Tiefendimension.

Da Elschnig die Längsdisparationen in die Diskussion gezogen hat, so seien mir noch einige Worte darüber gestattet. ist zunächst wichtig zu wissen, ob in zwei stereoskopischen Halbbildern reine Längsdisparationen möglich sind und welche Wirkung dieselben hervorbringen. In Helmholtz' Handbuch auf Tafel IV, Fig. F ist ein Paar von je zwei parallelen, verschieden entfernten geraden Linien abgebildet. Dieser Fall soll, wie Helmholtz sagt (S. 881), bei der Betrachtung reeller Objekte seine Analogie haben, wenn man zwei Horizontallinien, die seitlich von der Medianlinie gelegen sind, vor Augen hat. Dazu möchte ich bemerken, daß dieser Fall undenkbar ist ohne Unterschied in der perspektivischen Verkürzung; es müssen also Querdisparationen hinzutreten. Verschmelzung der beiden Linienpaare gelingt aber auch äußerst schwer, und wenn sie gelingt, so ist damit keine Tiefenwahrnehmung verbunden; jedoch bereits nach kurzer Zeit treten Doppelbilder auf. Auch an vielen anderen, selbst gewählten Beispielen, die ich hier wegen Raummangels nicht anführen kann, konnte ich mit Sicherheit konstatieren, daß reine Längsdisparationen, wenn sie sich nicht auf ein Minimum beschränken, als Doppelbilder empfunden werden, und zwar deshalb wohl, weil dieselben in Wirklichkeit nicht vorkommen, und wir daher keine Übung in der Verschmelzung derselben haben. Ich konnte ferner nachweisen, daß die Verschmelzung sofort leicht gelingt, und zwar mit körperlichem Effekt, sowie Querdisparationen hinzutreten.

Wenn wir uns die beiden Halbbilder der Figur I als retinale Halbbilder vorstellen und sie uns, mit den entfernten Linien DE und EF, und D, E, und E, sich deckend, ins imaginäre Einauge eingetragen denken (Figur 2), so erkennen wir, daß die vertikalen Linien AB und A, B, verschiedenen Abstand von DE haben, also parallel zueinander verschoben sind, BC und B, C, haben dagegen gleichen Abstand von EF, sie fallen aber nur zum Teil aufeinander, sind also auch verschoben, und zwar ebenfalls in querer Richtung.

Ich glaube mit Bestimmtheit behaupten zu dürfen, was schon Hering als Grundgesetz des binokularen Sehens ausgesprochen hat, daß nämlich jede binokulare Tiefenwahrnehmung nur auf Querdisparationen beruht. Was nun die Tatsache anlangt, daß wir körperliche Objekte bei binokularer Betrachtung in naher Entfernung überplastisch sehen, so meine ich, wird eine einfache Erklärung dafür genügen. Wir bringen unbewußt einen Gegenstand, den wir genau betrachten wollen, in eine bestimmte Entfernung vor unsere Augen (ca.  $\frac{1}{3}$ — $\frac{1}{2}$  m); die einfache Folge dieser Angewohnheit, die schon unsere Vorfahren mit uns teilten, ist nun, daß wir



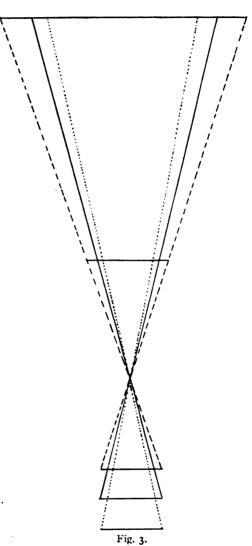
eben in dieser Entfernung die Form und Größe der Gegenstände am besten, richtigsten beurteilen können (Breite des orthoskopischen Sehens). Rückt der Gegenstand näher, so erscheint er, wegen der Zunahme der Ouerdisparationen, überplastisch. Je mehr er sich anderseits entfernt, desto flacher wird infolge der abnehmenden Ouerdisparationen sein Relief. - Mächtig unterstützt werden kann der körperliche Eindruck außerdem noch durch die oben beschriebenen, aus der Erfahrung entnommenen Momente der Täuschung (lineare und Schattenperspektive usw.). —

Die gegebene Erklärung gilt auch für die übertriebene Plastizität stereoskopischer Photogramme. Daß aber die Überplastizität hier stärker hervortritt, bedarf noch einer besonderen Erklärung. Elschnig gibt, wie schon erwähnt, als Grund dafür an, daß infolge der unverhältnismäßig größeren Brennweite des bildentwerfenden optischen Systems die perspektivische Verzeichnung photographischer Halbbilder relativ bedeutender sei, als diejenige retinaler Halbbilder. Auch hier müssen wir zunächst einwenden, daß solche stereoskopische Photogramme, in welchen der Einfluß der "perspektivischen Verzeichnung" vollkommen ausgeschaltet ist, ebenfalls überplastisch erscheinen (Heine). Ferner muß folgendes dagegen geltend gemacht werden. Wenn man von ein und demselben Gegenstand, unter Beibehaltung desselben Standpunktes und derselben Ent-

fernung, mit Linsen verschiedener Brennweite verschiedene Bilder herstellt, dann stehen, wie Figur 3 lehrt, die einzelnen, einander entsprechenden Teile dieser Bilder alle in demselben Verhältnis zu-

einander; der Größenunterschied der Bilder gleich großer, verschieden entfernter Teile des Gegenstandes ist also absolut verschieden, relativ aber gleich.

In der perspektivischen Verzeichnung kann daher der Grund nicht zu suchen sein. könnte nun auf den Gedanken kommen, daß die Größenverhältnisse in Netzhautbildern und Photogrammen deshalb einander nicht entsprechen, weil letztere mit einem Objektiv von ganz bestimmter unveränderlicher Brennweite aufgenommen werden, während bei der unmittelbaren Naturanschauung nähere Gegenstände infolge der Akkommodation mit einer kleineren Brennweite betrachtet werden, als entferntere. Allein, es läßt sich leicht zeigen, daß die Veranderung der Brennweite keinen Einfluß auf die



absolute Bildgröße hat, weil ja die Netzhaut ihre Lage unverändert beibehält. Daß aber zwischen Camerabild und Augenbild tatsächlich Unterschiede bestehen, weiß jeder erfahrene Photograph. Unsere photographischen Objektive liefern ein genau nach den Regeln der

Zentralperspektive entworfenes Bild; dieses entspricht aber nicht dem von uns gesehenen Bilde, weil geometrische und subjektive Perspektive durchaus verschieden sind 1). "Das Objektiv umfaßt mit einem Schlage ein mehr oder minder ausgedehntes Bildfeld, das es bei vollkommener Ruhe und gleich gerichteter Linsenachse in allen Teilen scharf zur Abbildung bringt." Der für das Auge ausnutzbare Gesichtswinkel beträgt dagegen höchstens 6°. Um nun von einem größeren Gegenstande ein Gesamtbild zu erhalten, muß unser Auge wandern, es bringt so die einzelnen Teile des Gegenstandes nacheinander in den Mittelpunkt seines kleinen Bildfeldes und sieht sie korrekt, so wie sie sind. Dazu kommt ferner, "daß das der Subjektivperspektive unseres beweglichen Auges entsprechende Bild auf einer Kugelfläche liegt, im Gegensatz zu dem in einer Ebene liegenden zentralperspektivischen Bilde, das unsere Objektive liefern". Um nun die auffallendsten Unarten der zentralperspektivischen Konstruktion zu vermeiden und um das Photogramm dem vom Auge gesehenen möglichst ähnlich zu machen, darf man nur mit kleinen Bildwinkeln arbeiten. "Würde unser ruhendes Auge einen ebenso großen Gesichtskreis auf einmal scharf umfassen können, wie ihn das Objektiv in diesem Falle einschließt", so würden ihm die Dinge am Rande des Bildfeldes infolge der Kugelverzerrung genau ebenso unnatürlich in die Breite gedehnt erscheinen, die lineare Perspektive würde ferner genau ebenso ungeheuerlich übertrieben sein, wie in einem Photogramm, das mit einem einen größeren Winkel fassenden Objektiv aufgenommen wurde. Es hat sich nun herausgestellt, "daß innerhalb eines Bildwinkels von 30-36° die perspektivischen Abweichungen zwischen dem ebenen und sphärischen Bilde so gering sind, daß die geometrische Perspektive des Objektivs und die subjektive Perspektive, die das Auge liefert, als völlig übereinstimmend angenommen werden können" (Löscher, l. c. S. 41)2).

Die Frage, warum richtig aufgenommene Halbbilder im Stereoskop überplastisch erscheinen, und warum die Überplastizität hier bedeutender ist, als beim Betrachten wirklicher Körper, kann meines Erachtens erst dann bestimmt beantwortet werden, wenn darüber genaue Untersuchungen vorliegen, ob die Größe des Bildwinkels

<sup>1)</sup> Vergl. die sehr instruktive Besprechung in Löschers Leitsaden der Landschaftsphotographie. Berlin. Gust. Schmidt. 1901. S. 30-40. Die folgenden Zitate sind hieraus entnommen.

<sup>2)</sup> Diesem Bildwinkel entspricht für die üblichen Stereoskopformate 8,5 x 17 und 9 x 18 cm eine Brennweite des Objektivs von 15—18 cm.

des verwendeten Objektivs einen Einfluß auf die Überplastizität ausübt. Das aber glaube ich schon jetzt behaupten zu dürfen, daß nämlich auch solche Photogramme überplastisch erscheinen, die bei einem Bildwinkel von 30—36° aufgenommen wurden. In diesem Falle müssen wir die übertriebene Plastik nach Heine mit der durch das Prismenstereoskop bewirkten zu geringen Konvergenz unserer Blicklinien erklären.

Welche Folgerungen ergeben sich nun aus vorstehenden theoretischen Erörterungen für die Praxis der stereoskopischen Photographie? Es wird ersichtlich geworden sein, daß das Problem der "Orthostereoskopie", im wahren Sinne des Wortes, noch nicht vollkommen gelöst ist. Auch die Vorschläge Heines haben uns, wie ich glaube, diesem Ziele nicht wesentlich näher gebracht. fordert, daß die Objektivachsen stets konvergieren müssen und zwar in dem Winkel von 110, und daß die Halbbilder unter demselben Winkel im Spiegelstereoskop zu vereinigen sind. "Gegen die Methodik, welche er beim Studium der Orthostereoskopie benutzte, ... lassen sich eine Reihe von Einwendungen erheben" (Elschnig). Heine schlug bei der Aufnahme folgenden Weg ein: "Eine optische Bank machen wir an ihrem einen Ende um eine vertikale Achse drehbar, über dieser Achse wird das zu photographierende Prisma so aufgestellt, daß sich die dem Objektiv zugewendete Vorderkante auf der Mattscheibe möglichst in der Mitte zwischen den beiden ferneren Kanten abbildet, die drei Kanten werden nun möglichst gleich scharf eingestellt, die optische Bank um 51/20 nach rechts und um ebensoviel nach links gedreht und in jeder Stellung bei engster Blende die Aufnahme gemacht." Da der Konvergenzwinkel unter allen Umständen 110 betragen soll, ist Heine genötigt, je nach der Entfernung des aufzunehmenden Gegenstandes, die Objektivdistanz zu verandern. Nur bei einer Entfernung von 34 cm (doppelte Brennweite) war die Lateralverschiebung des Objektivs gleich der mittleren Pupillendistanz, also ca. 6,5 cm; für 80 cm Entfernung aber betrug sie 15 cm und für 150 cm 28,5 cm! dieses Verfahren richtig wäre, dann müßten die beiden Halbbilder - denn das ist das oberste Gesetz der stereoskopischen Photographie<sup>1</sup>) — gleich sein den Umkehrungen der Netzhautbilder, wie sie beim binokularen Betrachten des Gegenstandes entstehen würden. Bei so ungemein großen Ojektivabständen aber entstehen ohne

<sup>1)</sup> cf. Aubert, l. c. S. 620 und Helmholtz, l. c. S. 782.

Zweifel so bedeutende Querverschiedenheiten, wie sie in Wirklichkeit niemals vorkommen. Heine begeht den Fehler, daß er den Drehpunkt der optischen Bank nicht in das Objektiv verlegt, sondern in das aufzunehmende Objekt, während derselbe beim binokularen Sehakt (nahezu) im Mittelpunkt des Auges liegt. läßt den Konvergenzwinkel unveränderlich und variiert die Objektivdistanz, während wir tatsächlich doch, je nach der Entfernung, ganz verschieden konvergieren, und der Abstand unserer Augen stets Eine solche willkürliche Umgestaltung der natürderselbe bleibt. lichen Verhältnisse kann aber sicher nicht gleichgiltig sein hinsichtlich des stereoskopischen Effektes. Will man die Objektivachsen konvergent machen, so kann das nur in der Weise geschehen, daß man zwei Kameras benutzt, deren Objektive konstant in einer Entfernung von 6,5 cm stehen, während die Längsachsen nach hinten divergieren, und zwar um so mehr, je näher das Objekt heranrückt. Eine derartige Einrichtung wäre aber höchst kompliziert, und, außer bei nahen, eng begrenzten Objekten, vielleicht gar nicht empfehlenswert. 1) Genaue wissenschaftliche Untersuchungen speziell hierüber sind allerdings meines Wissens noch nicht angestellt worden. wird sich, wie ich glaube, empfehlen, vorläufig im allgemeinen das bisher übliche Verfahren (parallele Objektivachsen, fester Objektivabstand von 6,5 cm) beizubehalten. Nur bei Objekten, die näher als etwa I m an die Camera heranrücken, wird man auf diese Weise nicht zum Ziele gelangen. Ob man in solchen Fällen die Objektivachsen konvergent machen oder ob man, wie auch empfohlen wurde, 2) die Objektivdistanz verkleinern soll, das läßt sich zur Zeit mit Sicherheit nicht entscheiden.

Ich möchte daher auch die Frage noch offen lassen, welches Stereoskop sich am besten zur Betrachtung der Halbbilder eignet. Der Meinung derer, welche das Prismenstereoskop aus theoretischen Gründen ganz verwerfen, kann ich mich nicht anschließen; vielmehr glaube ich, daß sich dasselbe für solche Photogramme, die mit parallelen Objektivachsen aufgenommen wurden, sehr wohl eignet. Halbbilder dagegen von sehr nahen Gegenständen, die mit konvergenten Objektivachsen photographiert wurden, werden wohl besser im Haploskop betrachtet, welches in solchen Fällen allein die rich-

<sup>1)</sup> cf. Stolze, l. c. S. 11.

<sup>2)</sup> Kaiserling, Praktikum der wissenschaftlichen Photographie. Berlin, Gust. Schmidt. 1898. S. 336.

tige Konvergenz der Gesichtslinien ermöglicht. Hinweisen möchte ich noch auf das kürzlich von Manchot¹) angegebene sogenannte "Universalstereoskop", welches nach dem Prinzip des Helmholtzschen Telestereoskops gebaut ist und gewisse Vorzüge zu besitzen scheint.

Als Hauptvorzug rühmt Manchot an seinem Stercoskop, welches beiläufig große Ähnlichkeit mit den von Cazes²) und Krüss³) angegebenen Apparaten hat, "daß es hinsichtlich der Größe der stereoskopischen Bilder jede Schranke aufhebt", resp. "daß die Größe der Bilder nur solchen Einschränkungen unterliegt, wie sie die praktische Herstellungs- und Gebrauchsfähigkeit sowie die Handlichkeit des Instruments wie der Bilder mit sich bringen." — Es eignet sich, wie M. ausdrücklich betont, nur für solche Bilder, die mit parallel gerichteten Objektivachsen aufgenommen sind.

Auf die Technik der Aufnahme stereoskopischer Bilder kann hier nicht näher eingegangen werden. Erwähnt sei nur, daß der körperliche Eindruck zweier Halbbilder sehr viel lebhafter wird, wenn die erwähnten Hilfsmittel der Täuschung berücksichtigt wurden, wenn also die Körperform durch kräftige Schattierung herausgehoben ist usw., wie das oben eingehender besprochen wurde. — Man strebe ferner danach, möglichst scharfe Bilder zu erhalten; gerade für die stereoskopische Photographie eignen sich nur die modernen anastigmatischen Objektive. Über die Ursachen, welche zu einer Unschärfe der Negative führen, haben Lumière und Perrigot Untersuchungen angestellt. 4) Die Hauptursache der mangelhaften Schärfe liegt in der Körnung der empfindlichen Die hochempfindlichen Platten haben das gröbste Korn und sind daher hier nicht zu verwenden. Besser eignen sich solche Platten, deren lichtempfindliche Schicht einer gewissen Färbung unterzogen wurde, wie die orthochromatischen und Isolarplatten.

Zum Schluß noch einige Bemerkungen über das Kopierverfahren. Wohl jeder, der einmal stereoskopische Diapositive hergestellt hat, wird stets mit besonderer Vorliebe dieses Verfahren wieder benutzen, da solche Kopien in der Tat um vieles schöner sind, als Papierbilder. Die größere Plastik, welche stereoskopische Transparente ohne Zweisel ausweisen, glaubt Heine (zum Teil wenigstens) darauf zurückführen zu können, daß die Projektion eines Bildes in größere Entsernung leichter ist, wenn dasselbe transparent ist, und daß mit der Projektion in größere Ferne eine bessere Ausnutzung

<sup>1)</sup> W. Manchot, Das Stereoskop etc. Leipzig. Veit & Co. 1903.

<sup>2)</sup> s. Eders Jahrbuch von 1901. S. 422.

<sup>3)</sup> Krüss, Stereoskyp für große Bilder. Physikal. Zeitschr. 1902.

<sup>4)</sup> Photo-Revue. 1901. Nr. 52.

der Bildverschiedenheiten Hand in Hand geht. Ich glaube, daß auch die Täuschung dabei eine große Rolle spielt, indem wir uns beim Betrachten durchsichtiger Bilder viel besser von der Vorstellung der Fläche freimachen können. Außer der lebhafteren Plastizität weisen die Diapositive aber noch weitere Vorzüge vor Kopien auf Papier auf. Sie können im Stereoskop bequem in der Durchsicht betrachtet werden, ihr Korn ist so fein, daß es, auch bei der Vergrößerung im Stereoskop, nie störend wird; ferner lassen sie auch in den tiefsten Schatten noch Details erkennen, während die Lichter, aber auch nur diese, völlig klar bleiben, und die Halbtöne eine reiche Abstufung zeigen. Schließlich eignen sich Diapositive vortrefflich zur Kolorierung. Für wissenschaftliche Aufnahmen kann man davon mit großem Vorteil Gebrauch machen. darüber findet man in den photographischen Handbüchern. — Zur Herstellung von Diapositiven gebraucht man im allgemeinen Chlorbromsilberplatten; noch schönere Resultate lassen sich aber unstreitig mit dem Pigmentdruck<sup>1</sup>) erzielen, da dieser "die feinsten Details mit einer wunderbaren Klarheit und harmonisch weichen Tonabstufung zur Geltung bringt".

Da die stereoskopische Abbildungsweise im Unterricht und zur Illustration wissenschaftlicher Werke mehr und mehr in Anwendung gelangt, so fragt es sich, ob die bisher üblichen Reproduktionsverfahren (zur Herstellung von Bildern in größerer Auflage) brauchbare Bilder zu liefern imstande sind. Meiner Meinung nach sind die mittels des Rotationsverfahrens erzeugten Bilder als die besten zu bezeichnen; aber es sind eben auch nur Papierbilder, die keinen Vergleich mit Diapositiven aushalten. Diapositive auf Glas eignen sich jedoch, abgesehen von ihrer Zerbrechlichkeit, auch deshalb nicht zu dem genannten Zweck, weil sie einzeln kopiert werden müssen. Ich möchte nun vorschlagen, stereoskopische Transparente auf Films (Zelluloid oder Gelatine) herzustellen. Solche stereoskopische Films stehen in ihrer plastischen Wirkung Glasdiapositiven Ich benutzte zu meinen Versuchen Bromsilberfolien der A.-G. für Anilin-Fabrikation: noch besser wären Chlorbromfilms, wegen des feineren Korns und der vollkommneren Klarheit der Die Proben (meist dermatologische Aufnahmen), welche ich dem Herausgeber des "Stereoskopischen Medizinischen Atlas",

<sup>1)</sup> Es gibt im Handel eigens zu dem Zweck hergestelltes "Diapositiv-Pigment-papier".

Herrn Geheimrat Neisser, vorlegte, fanden dessen ungeteilten Beifall. Es wäre also zu wünschen, daß es recht bald gelingen würde, stereoskopische Films zu nicht zu hohem Preise maschinell herzustellen. Die Neue Photographische Gesellschaft Berlin-Steglitz ist, wie mir geschrieben wird, schon seit längerer Zeit mit darauf bezüglichen Versuchen beschäftigt, die hoffentlich zum Ziele führen werden.

### Nachtrag.

Nach Schluß vorstehender Arbeit werde ich zu meinem Bedauern gewahr, daß ich die Untersuchungen Weinholds über "das Sehen mit längsdisparaten Netzhautmeridianen" (v. Graefes Arch. f. Ophth. 1902. Bd. 54. S. 201) übersehen habe. Auch ich habe zahlreiche ähnliche Versuche angestellt, und zwar, wie ich hervorheben möchte, völlig unabhängig von Weinhold. Ich konnte hier nur kurz das Ergebnis meiner Untersuchungen, das beiläufig mit den von Weinhold gefundenen Tatsachen im allgemeinen übereinstimmt, erwähnen (s. S. 315), da eine ausführlichere Beschreibung, die ich an anderer Stelle beabsichtige, nicht im Rahmen dieser Arbeit lag.

(Eingegangen am 1. August 1903.)

#### Referate.

#### Physiologische Optik.

M. Straub. Die normale Refraktion des menschlichen Auges. Zeitschr. f. Psych. u. Phys. d. Sinnesorg. 25. Bd. S. 78. 1901. Bekanntlich wird als die normale Refraktion des erwachsenen menschlichen Auges Emmetropie angenommen, d. h. bei völliger Akkommodationsruhe vereinigen sich parallele Strahlen genau auf der Netzhaut. Die Refraktion des Neugeborenen ist hyperopisch (durchschnittlich 3 D). Bei dem Bestreben, "dem Mechanismus nachzuspüren, wie die Natur die Refraktionszunahme des wachsenden Auges beherrscht und quantitativ bestimmt", fand Verf. die Tatsache, daß die Emmetropie des Erwachsenen (Rekruten) in der Mehrzahl der Fälle nur eine scheinbare ist, und daß gewöhnlich eine latente Hyperopie von 1—1,5 D vorliegt, welche "durch einen merkwürdig genau bemessenen Tonus des Ciliarmuskels" korrigiert wird und erst nach energischer Lähmung des Akkommodationsmuskels durch Atropin zum Vorschein kommt. Verf.

schlägt daher vor, die normale Refraktion zu definieren "als eine Emmetropie, welche in schwach hyperopischen Augen entsteht durch einen sehr zähen Ciliartonus". Nur in einem weit geringeren Prozentsatz wird die Emmetropie durch eine sehr genaue Regulierung der Achsenlänge erreicht. "Diese (wahre) Emmetropisierung tritt in den höheren sozialen Klassen mit größerer Konstanz ein, als in den unteren, wobei aber von den pathologischen Fällen abgesehen ist, wo die Refraktionszunahme zu weit geht und Myopie entsteht.

H. Breyer.

#### Preislisten, geschäftliche Mitteilungen.

Radium. In Buffalo wurde eine Gesellschaft gegründet, um die ihr gehörigen Uranminen in Utah auszubeuten. Besonderer Zweck ist die Gewinnung von Radium. Eine Versuchsfabrik soll täglich 100 Pfund Uranoxyd aus zwei Tonnen Erz im Werte von 200 Dollar herstellen; daneben 10 kg rohes Radium-Barium und 100 Pfund andrer metallischer Verbindungen. Das rohe Radium-Barium wird weiter behandelt, wobei sich seine Menge auf den zehnten Teil reduziert und seine Aktivität auf das 10 fache erhöhen soll. Dieses Produkt soll in den Handel kommen. Der Carnotit von Utah sei leichter zu verarbeiten, als Pechblende. Radium könnte also billig werden. Die technische Verwendung für Leuchtzwecke und zur Ionisierung des Luftstickstoffs zur Gewinnung von Stickstoffverbindungen nach Ostwald sind wohl vorerst Träume. (The Iron Age.)

- Carl Zeiss, Jena. Unsere Notiz im letzten Heft ist dahin richtig zu stellen, daß Herr Czapski in die Verwaltung der Zeiss-Stiftung, Herr Prof. Straubel aber in die Geschäftsleitung des Zeiss-Werks eingetreten ist.
- A. Hch. Rietzschel, München. Preisliste über "Clack", Universalkameras für Film und Platten und über "Linear"-Anastigmat und Baryt-Anastigmate.
- Aktien-Gesellschaft für Anilinfabrikation, Berlin, erhielt auf der Mainzer Ausstellung des Süddeutschen Photographenvereins für ihre photographischen Produkte die goldene Vereinsmedaille, und auf der Petersburger Frühjahrsausstellung die höchste Auszeichnung in der Gruppe Industrie.
- Farbenfabriken vorm. Bayer & Co., Elberfeld, senden Prospekt über ein Fixiernatronzerstörer; die Platten und Bilder sind vor dessen Anwendung sehr gut abzuspülen.
- Physikalisch Chemisches Centralblatt, herausgegeben von Privatdozent Dr. Rudolphi-Darmstadt, wird ab Januar im Verlag von Gebrüder Bornträger in Berlin SW. in deutscher, englischer und französischer Sprache erscheinen. Jährlich 24 Hefte von je 2 Bogen für 30 Mk.

Für die Redaktion verantwortlich: Dr. E. ENGLISCH in Stuttgart.

# Zeitschrift für wissenschaftliche Photographie, Photophysik und Photochemie

I. Band. 1903. Heft 10.

# Über die Kruppsche Gitteraufstellung im physikalischen Institut der Universität Bonn.

Von H. Konen.

(Mit 6 Abbildungen im Text.)

I. Unter den verschiedenen Aufstellungsarten eines Rowlandschen Gitters ist im allgemeinen diejenige die beste, bei der Kamera, Gitter und Spalt auf dem Umfang eines Kreises mit dem Krümmungsradius des Gitters als Durchmesser sich befinden, und zwar so, daß Kamera und Gitter an den Enden eines Durchmessers einander gegenüber liegen. Denn einmal werden die so erhaltenen Spektren normal, vor allem aber ist die Definition der Bilder bei dieser Aufstellung am besten, wie kürzlich Wadsworth gezeigt hat. Die Realisierung der geforderten Anordnung erfolgt nun meist in der ebenfalls von Rowland angegebenen Art 2 und läßt sich für kleinere Gitter zweifellos in der vollkommensten Weise ausführen, wie z. B. die Arbeiten von Eder und Valenta zeigen und wie ich selbst aus längerer Erfahrung bestätigen kann.

Anders dagegen steht es mit den Gittern größter Art von über 6 m Krümmungsradius. Es soll keineswegs bezweiselt werden, daß auch mit diesen sich eine vollkommene Justierung nach Rowlands Art ausführen läßt, vollkommen in dem Sinne, daß man bei jeder Stellung des Querbalkens das Spektrum ohne weitere Nachhilsen absolut scharf an der richtigen Stelle der Kamera vorsindet, und bei der auch stundenlange Expositionen auf sicheres Gelingen hossen dürsen. Wohl aber möchte ich behaupten, daß eine derartige Aufstellung nur möglich ist, wenn sich das betreffende Institut in günstiger Lage besindet, wenn gesonderte Pfeiler für die Schienen

Digitized by Google

<sup>1)</sup> F. L. O. Wadsworth, Phil. Mag. (6) 6. S. 119-157, 1903.

<sup>2)</sup> Man vergl, für näheres Kap. IV, Bd. I des Handbuches der Spektroskopie von H. Kayser.

der Unterlage vorhanden sind, und wenn der benutzte Raum nach Temperatur- und Feuchtigkeitsverhältnissen besonders geeignet ist.

Sind diese Bedingungen nicht erfüllt, so zeigt die Rowlandsche Anordnung sehr wesentliche Nachteile. Vor allem wird der empfindlichste Teil des Apparates, das Gitter selbst, bewegt. Diese Bewegung ist weiter bei den großen Dimensionen aller Teile schwer völlig zwangfrei auszuführen. Ebenfalls läßt sich die Durchbiegung des Querbalkens sowie der Schenkel kaum vermeiden. Endlich bewirkt der Zwang nicht nur eine Biegung, sondern auch eine Torsion des Querbalkens. Alles dies hat zur Folge, daß bei der Bewegung des Gitters oder infolge von Erschütterungen Änderungen in der Richtung der Gitternormale relativ zur Kamera eintreten, und so die Justierung verloren geht.

Diese Nachteile zeigt nun die bisher in Bonn benutzte große Gitteraufstellung in vollstem Maße. Die unmittelbare Nähe zweier belebter Straßen und der Mangel fundamentierter Pfeiler bewirken im Verein mit den genannten Übelständen, daß eine dauernde Justierung unmöglich ist, vielmehr diese lästige Arbeit in jeder Stellung des Querbalkens aufs neue vorgenommen werden muß. Sie bewirken auch, daß Aufnahmen, die länger als eine halbe Stunde oder gar mehrere Stunden dauern, nur selten und mehr zufällig geraten.

Es hat nicht an Versuchen gesehlt, Rowlandsche Gitter anders aufzustellen als ihr Ersinder, 1) indem man andere mechanische Anordnungen wählte, oder auch indem man auf die Beweglichkeit des Apparates oder gar auf ein normales Spektrum verzichtete. Unter allen empsiehlt sich der von Abney²) eingeschlagene Weg als der einsachste und mechanisch am besten durchführbare.³) Bei ihm werden Gitter und Kassette sest ausgestellt und der Spalt auf einem Kreise bewegt. Neben den zahlreichen auf der Hand liegenden Vorteilen hat diese Anordnung zwei Nachteile. Erstens muß nämlich mit dem Spalte auch die Lichtquelle bewegt werden. Allein während dieser Umstand bei Ausnahme des Sonnenspektrums sehr lästig sein würde, macht er im Laboratorium nicht viel aus. — Sodann muß das Spaltrohr beständig so gerichtet werden, daß seine Achse die Mitte des Gitters trifft. Allein auch dies macht, wie wir sehen werden, in der Praxis keine Schwierigkeiten.

<sup>1)</sup> Vergl. H. Kayser, Handbuch der Spektroskopic I. p. 478 ff.

<sup>2)</sup> W. de W. Abney, Phil. Trans. 177. II. p. 457-469. 1886; Kayser, Handbuch I. p. 479.

<sup>3)</sup> Vergl. die Ausführung von Kayser in seinem Handbuch I. p. 479.

Als mir nun durch die Güte von Prof. Kayser das zweite große Gitter des Bonner Instituts neben anderen Zwecken speziell zur Untersuchung der bisher mit so großer Auflösung und Dispersion noch nicht bearbeiteten lichtschwachen Bandenspektra anvertraut wurde, konnte zu seiner Aufstellung kaum eine andere als die Abneysche in Frage kommen.

Dabei waren jedoch noch zwei Umstände zu berücksichtigen. Wie ich bereits an anderer Stelle ausgeführt habe,1) dürste gerade in der Lichtschwäche und Vergänglichkeit der meisten Bandenspektren der Grund zu suchen sein, weshalb sie bisher, von wenigen Ausnahmen abgesehen, noch nicht untersucht worden sind. Es war also von vornherein mit sehr langen Expositionszeiten zu rechnen. Dieselben lassen sich jedoch nur dann anwenden, wenn die Temperatur des Untersuchungsraumes für längere Zeit innerhalb ziemlich enger Grenzen konstant gehalten werden kann. Das von den Astronomen angewendete Hilfsmittel, durch Heizapparate den dispergierenden Teil der Spektrographen auf konstanter Temperatur zu halten, ist bei den großen Rowlandgittern nur in beschränktem Maße anwendbar, da sich das Gitter nicht in einen abgeschlossenen Raum bringen läßt, ohne absorbierende Substanzen in den Weg der Lichtstrahlen einzuschalten, und da der gesamte Apparat seiner Größe wegen nicht wohl gleichmäßig geheizt werden kann.

Abgesehen von den Kellern stand nun im Institut nur ein geeigneter Raum von der genügenden Dimension zur Verfügung, der, selbst kellerartig und durch Ausschachten des früheren Erdkernes des Institutsgebäudes entstanden, doch zu ebener Erde gelegen ist. Er ist auf allen Seiten von sehr dicken Mauern umgeben, hat sehr konstante Temperatur und ist nicht unterkellert, so daß der Fußboden direkt auf Kiesgrund ruht. Allerdings ist die in ihm enthaltene Luft sehr feucht, meist vollkommen mit Wasserdampf gesättigt, so daß alles Holz sich stark verzieht, wenn es einige Zeit in den genannten Raum gebracht wird. Es waren somit bei einer Montierung des Gitters sämtliche Holzteile zu vermeiden.

In dieser Art der Aussührung überstiegen jedoch die Kosten des Aufbaues das den lausenden Mitteln des Instituts erschwingliche Maß.

Allein diese Schwierigkeit wurde gehoben durch die Liberalität des verewigten Geheimen Rates Krupp, der sich auf meine Bitte

<sup>1)</sup> H. Konen, Drudes Ann. 9. 1902. p. 742f.

bereit erklärte, die Aufstellung in seiner Fabrik nach meinen Wünschen anfertigen zu lassen und mir die Unterstützung seines technischen Bureaus zuwendete. Ich kann die Bereitwilligkeit und Geduld, mit der das Direktorium und die beteiligten Herren auf alle meine Wünsche eingingen, nicht genug hervorheben und freue mich, ihnen auch an dieser Stelle meinen Dank aussprechen zu können.

Leider war es mir nicht mehr vergönnt, dem verewigten Herrn Krupp selbst meinen Dank abstatten zu dürfen. Wenn ich hier seinen Namen nenne, so geschieht es mit um so größerer Wärme, je weniger Wert der Verstorbene darauf zu legen pflegte, und um

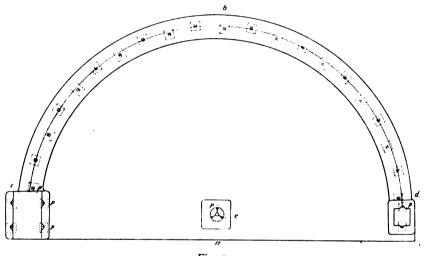


Fig. 1.

so mehr, als er bei der wahrhaft idealen Art seiner Schenkungen für wissenschaftliche Zwecke meist ungenannt blieb.

II. Als Unterlage der Außstellung dient ein Betonfundament. Dasselbe hat im wesentlichen einen halbkreisförmigen Grundriß und ist unmittelbar auf dem Baugrund aufgeführt. Es ist von den Mauern des Gebäudes vollständig isoliert. Genaueres über seine Gestalt geht aus den Fig. 1, 2, 3 hervor. Es besteht zunächst aus einer Betonplatte, deren Grundriß Fig. 1 und deren Querschnitt in der Richtung a-b Fig. 2 zeigt. Die Platte hat einen Radius von 347 cm, ist 60 cm dick und aus Beton der Mischung 1:7 ausgeführt. Auf derselben erhebt sich eine halbkreisförmige Mauer aus Beton; dieselbe hat eine Höhe von 82 cm über dem Flur und ist 40 cm breit. Fig. 1 zeigt bei b den Grundriß, Fig. 2 bei b einen Querschnitt.

Die Mauer läuft bei c und d (Fig. 1) in zwei Pfeiler aus, die ebenfalls aus Beton hergestellt sind und von denen der eine bei einer Höhe von 102 cm eine Grundfläche von 80:75 cm hat, während der zweite bei derselben Höhe eine Basis von 60: 50 besitzt. Endlich erhebt sich im Mittelpunkte des Halbkreises (bei e in Fig. 1, bei c in Fig. 2 ist der Querschnitt zu sehen) ein Pfeiler von 82 cm Höhe mit quadratischer Grundfläche von 50:50 cm.

Alle genannten Teile sind gleichzeitig und zusammenhängend ausgeführt und bilden nach dem Festwerden des Cementes eine einzige Steinmasse, die sich, soweit bisher die Versuche gezeigt haben, bei Erschütterungen des Grundes nur als Ganzes bewegt.

Der Pfeiler bei d ist nun der Träger des Gitters, der bei c der Träger der Kassette; der Pfeiler bei e trägt das Lager des drehbaren Armes, während die kreisförmige Mauer die Bahn für das freie Ende desselben Armes ist.

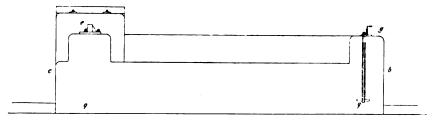
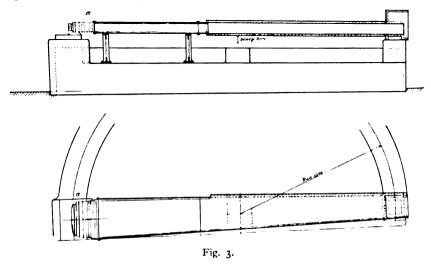


Fig. 2.

Beginnen wir mit den Pfeilern. Jeder derselben trägt eine Messingplatte von 8 cm Dicke. Die das Gitter tragende Platte hat das Format 80:50 cm, die die Kassette tragende die Seiten 30:30. Beide sind auf der Oberseite eben geschliffen und so montiert, daß sie bei vollkommen horizontaler Lage in derselben Ebene über dem Fußboden liegen. Die Höhe derselben beträgt 118 cm über Flur und ist so bemessen, daß ein Beobachter von normaler Größe bequem an den Pfeilern arbeiten kann. Endlich sind sie, wie alle übrigen Teile der Aufstellung, durch Anker und Platten mit dem Fundament verbunden.

Die Art dieser Befestigung war bei allen Teilen dieselbe. Es wurden nämlich mit Hilfe einer Holzschablone 28 schmiedeeiserne Platten beim Aufbau des Fundamentes an den mit p (Fig. 1) und q (Fig. 2) bezeichneten Stellen 15 cm über der Sohle des Fundamentes eingelegt und Ankerstangen von 82 cm Länge durchgesteckt. Während des Auffüllens des Betons wurde dann für dieselben mittels Holzkästen ein einige Quadratzentimeter fassender Raum freigelassen. So blieb für die Justierung der einzelnen Stücke ein hinreichender Spielraum. Nachdem endlich die Montierung beendigt, und alle Teile durch Keile und Anziehen der Schrauben befestigt waren, wurden die leergelassenen Räume mit Cement gefüllt und Schiene u. s. w. mit Cement untergossen.

Auf diese Weise sind alle Teile in sehr stabiler und zuverlässiger Weise mit dem Fundament verbunden. Die Gitterplatte wird dabei durch zwei Anker, die Kassettenplatte durch vier Anker festgehalten.



In der gleichen Art wurde die Gleitbahn für den drehbaren Arm besestigt. Sie besteht aus einer einzigen großen halbkreisförmigen Schiene von 3,30 m Radius. Dieselbe hat das aus Fig. 2 g ersichtliche Profil, ist 12 cm hoch, oben 5,5, unten 11 cm breit und durch Vernieten zweier Schienen des gleichen Radius und von 3,3.π m Länge hergestellt. Endlich ist die Schiene als Ganzes auf der Drehbank abgedreht. Die Montierung wurde, ebenso wie die übrigen Teile, durch einen Monteur der Firma Fr. Krupp ausgeführt, und ich kann nur konstatieren, daß sie vorzüglich ausgefallen ist. Die obere Fläche der Schiene liegt in 94 cm Höhe über dem Boden durchaus eben, so daß der Gang des drehbaren Armes ein vortrefflicher ist und die Schiene an jeder Stelle die Prüfung mit empfindlichen Libellen verträgt. Ein Stück dieser Schiene sieht man im unteren Teile der Fig. 4.

Weiterhin ist der drehbare Arm zu nennen, der den Spalt trägt. Derselbe besteht aus einer Doppel-T-Schiene, die aufrecht gestellt ist. Aus ihrem Mittelstück sind sechs ovale Öffnungen von 35 cm Länge herausgesägt, um ihr Gewicht zu verringern. Da sie außer

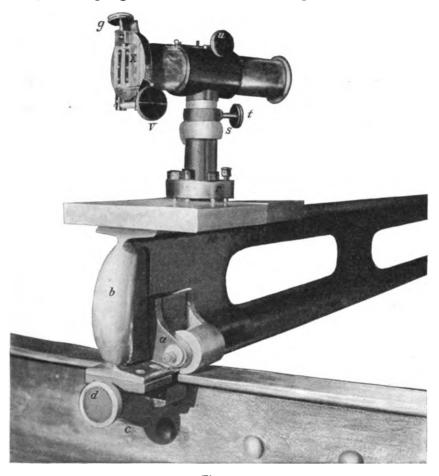


Fig. 4.

dem letzteren fast nichts zu tragen hat, so ist demgemäß ihre Durchbiegung äußerst gering; übrigens würde auch ein größeres Maß der Durchbiegung nicht schaden, da ja bei der vorliegenden Art der Benutzung die Schiene in allen Lagen in der gleichen Weise beansprucht wird.

Das eine, bewegliche Ende der Schiene ist in Fig. 4 zu sehen. Es trägt unten zwei seitliche Ansätze, von denen einer bei a zu

sehen ist. Dieselben halten zwei Stahlrollen von 5 cm Breite und 4 cm Durchmesser, die in starken Stahllagern laufen und zum Zwecke des Ölens in sinnreicher Weise durchbohrt und sorgfältig gearbeitet sind. 1hr Achsenabstand beträgt 7 cm. Des weiteren trägt die Schiene einen mit Messing beschlagenen Griff (b, Fig. 4), sowie eine Vorrichtung zum Festklemmen. Dieselbe besteht aus einer Backe (c, Fig. 4), die einen Stahlkeil trägt, der mit der Schraube (d, Fig. 4) angezogen werden kann und so die drehbare Schiene auf die feste preßt. Auf der Oberseite trägt die Schiene an ihrem Ende eine mit Nieten befestigte Messingplatte, von 2 cm Dicke und 15 cm im Geviert. Sie ist, wie die andern Platten, eben geschliffen und so justiert, daß sie mit diesen in einer Ebene liegt. Auch diese Montierung ist so gut gelungen, daß man den beweglichen Arm im Kreise herumfahren kann, ohne die Einstellung einer auf die Platte gesetzten Libelle zu ändern. Ebenso funktioniert die Vorrichtung zum Festklemmen in sehr befriedigender Weise. Das andere Ende der Schiene trägt die Achse. Das Lager derselben besteht aus einem stählernen Fuße, der in Fig. 2 bei e zu sehen ist und durch drei Anker an seinem Pfeiler festgehalten wird. Er ist konisch ausgehöhlt, und die Schiene trägt an ihrem Ende eine der ersten Höhlung vollkommen entsprechende Hülse. In die beiden Hülsen, die durch einen Ring von Lagermetall getrennt sind, wird die eigentliche Achse gesteckt. Dieselbe ist ein konisch zulausendes Stück Stahl von 5 cm Durchmesser und 30 cm Länge und in kunstreicher Weise durchbohrt und mit einem Schneckengang an der Oberfläche versehen, so daß sie sich selbst ölt. Sie kann durch einen Keil angezogen werden.

Das beschriebene Lager ist sehr fest und sorgfältig im Mittelpunkte der halbkreisförmigen Schiene justiert, so daß der drehbare Arm sicher und doch leicht und ohne jeden Zwang läuft.

Wir gehen nun zur Kamera über. Dieselbe besteht aus zwei getrennten Stücken, der eigentlichen Kamera und der Kassette, die beide durch einen Balg aus photographischem Tuch verbunden sind (Fig. 3 bei a). Eine Skizze der Kamera von oben und im Durchschnitt geben Fig. 3, I. und II., aus denen zugieich die Anordnung aller Teile hervorgeht.

Die eigentliche Kamera selbst ist aus Eisenblech und schmiedeeisernem Rahmen genietet. Sie hat eine Gesamtlänge von 640 cm und ruht mit dem einen Ende auf dem Gitterpfeiler, während das andere Ende von drei gußeisernen Säulen von 63 cm Höhe und 18 bezw. 23 cm Durchmesser getragen wird. Dieselben sind mit dem Fundament durch je drei Anker verankert und mit je drei Schrauben mit der Kamera verschraubt, so daß auch die Kassette vollkommen fest steht und keine Gefahr ist, daß Erschütterungen durch sie auf andere Teile übertragen werden könnten.

Die Kamera besteht weiterhin selbst wieder aus zwei Stücken. Das erste, das mit einem Ende auf dem Gitterpfeiler ruht, besitzt

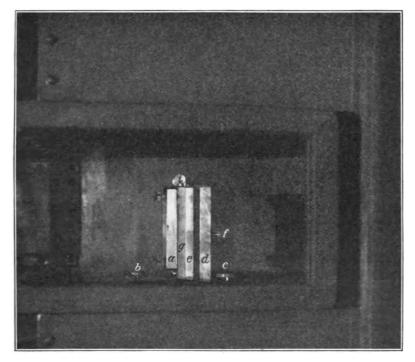


Fig. 5.

dort einen kastenartigen Aufbau, der das Einsetzen von Apparaten auf den Gitterpfeiler sowie ein bequemes Hantieren ermöglicht und zugleich zum Anbringen von Heizvorrichtungen dienen soll. Dieses Ende ist in Fig. 5 zum Teil zu sehen. Es ist an der Rückseite offen und kann dort durch einen mit Tuch bespannten Holzrahmen verschlossen werden. An der dem Gitter zugekehrten Seite besitzt der erste Teil der Kamera gleichfalls eine Öffnung von 21,5 cm Höhe und 410 cm Länge. Dieselbe ist von einem Rahmen aus LI-Eisen eingefaßt und so bemessen, daß das Licht von jeder Stellung des Spaltes aus ungeschmälert zum Gitter gelangen kann.

Die übrigen Dimensionen dieses Teiles, der vom Gitter aus nach der Kamera hin allmählich breiter wird, betragen: Höhe 22,1 cm, Breite 50—70,5 cm, Länge 445 cm.

Zum Verschluß der Lichtöffnung, bezw. zum Verschluß der nicht benutzten Teile dienen hölzerne, mit Tuch bespannte Schieber, welche in den eisernen Rahmen der Öffnung passen und von diesem getragen werden.

Der zweite Teil der Kamera ist ohne seitliche Öffnung. Er ruht, wie schon ausgeführt, auf drei Säulen, hat rechteckigen Querschnitt und ist mit dem ersten Teile verschraubt, dessen eines Ende er trägt (man vergl. die Skizze Fig. 3). Seine Dimensionen sind: Länge 195 cm, Höhe 22,1 cm, Breite 70,2—80 cm.

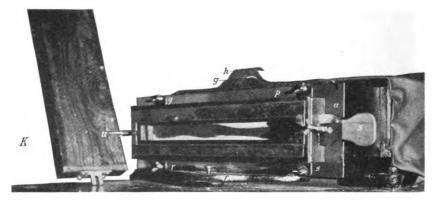


Fig. 6.

An dem der Kassette zugekehrten Ende trägt die Kamera einen festschraubbaren eisernen Rahmen, der zur Befestigung des Tuchbalges dient.

Die ganze Kamera ist mattschwarz gestrichen und im Innern mit einer Anzahl Tuchblenden auf Holzrahmen versehen, die nach Bedarf verschoben und herausgenommen werden können.

An die Kamera schließt sich die bei a (Fig. 3) angedeutete und in Fig. 6 in der Ansicht abgebildete Kassette an. Dieselbe ist gleichfalls in allen wesentlichen Teilen aus Eisen hergestellt. Der Guß derselben wurde von der Firma van der Zypen & Charlier in Köln-Deutz, der ich auch an dieser Stelle meinen besten Dank aussprechen möchte, auf meine Bitte kostenfrei ausgeführt.

Die Kassette, die ebenfalls sehr massiv und stabil ist, setzt sich aus zwei Teilen zusammen. Der erste derselben (a, Fig. 6) hat etwa

die Gestalt eines Kastens und ruht auf drei Füßen (e, f) die mit Stellschrauben versehen sind, welche nach der Ermittlung der richtigen Stellung der Kassette an der Messingplatte befestigt werden. Die eine dieser Stellschrauben ist so angebracht, daß sie mit ihrer Achse gerade in der Fläche der photographischen Platten liegt, so daß die Kassette um eine in der Bildfläche liegende Achse gedreht werden kann. Nach dem Gitter zu ist die Kassette völlig offen, trägt jedoch dort einen festgeschraubten Holzrahmen, der den Tuchbalg hält. Oben besitzt der Eisenkasten einen Schlitz. In demselben sind zwei Messingschieber verschiebbar, die im Innern der Kassette durch ein Holzfutter gehalten werden (g, h, Fig. 6). Von denselben ist der eine mit zwei Spalten versehen, deren jeder ein Drittel der photographischen Platte breit ist, und die unter sich durch einen Messingstreifen von derselben Breite getrennt sind. Der zweite Messingschieber trägt an derselben Stelle einen Spalt, wo bei der ersten sich der trennende Messingstreifen befindet. Hilfe dieser beiden Platten läßt sich nun leicht ein beliebiger Teil der photographischen Platte belichten oder abblenden. Je nach der Stellung der Schieber kann man entweder ganz abblenden, oder drei Spektra aufnehmen, oder zwei Spektra so aufnehmen, daß das eine die beiden äußeren Drittel, das andre das mittlere Drittel einnimmt. Endlich ist es auch möglich, eine größere Zahl von Spektren nacheinander aufzunehmen, wofern man nur die Höhe des einzelnen Spektrums passend reguliert.

Die der Platte zugekehrte Seite des Kastens ist glatt gehobelt und mit einer rechteckigen Öffnung von der Dimension 54:12 cm versehen. Über diese Öffnung paßt der zweite Teil der Kassette. Derselbe hat ungefahr die Gestalt eines flachen Kastens und ist auf seiner offenen Seite gleichfalls gehobelt, so daß er in der Art, wie es Fig. 6 bei a zeigt, lichtdicht schließend an den ersten Teil angesetzt werden kann. Er wird dann durch vier Flügelschrauben (bei p, q, r, s) festgehalten. Auf der Rückseite besitzt dieser Teil einen nach einem Radius von 3,3 m gewölbten Boden. Derselbe ist mit einer rechteckigen Öffnung von 47 cm Länge und 4 cm Höhe versehen. Auf ihm ist durch mehrere starke Schrauben ein dünnes Stück Eichenholz befestigt, dem durch Feilen und Schleifen die richtige gekrümmte Oberfläche gegeben ist und das als unmittelbare Unterlage für die photographische Platte dient. Es ist dies das einzige Stück Holz, das an einem wesentlichen Teile des Apparates verwendet worden ist. Auf diesem Holze befindet sich

noch ein Papperahmen, sowie rechts und links zwei federnde Klammern, welche die photographische Platte halten und durch Aufdrücken auf die Unterlage schon teilweise auf die erforderliche Krümmung bringen. Vollständig wird dies durch den in Fig. 6 bei K sichtbaren Kassettendeckel erreicht, der mit dickem Filz gefüttert ist und vermittels der beiden Schrauben u und v auf die Platte gepreßt wird.

Endlich besitzt die Kassette noch bei s einen Schieber, der an Stelle der Messingschieber benutzt werden kann und gestattet, den vorderen Teil der Kassette samt der Platte abzunehmen. Für die meisten Fälle ist dies jedoch nicht nötig; denn da, wie noch zu erwähnen sein wird, der ganze Arbeitsraum als Dunkelkammer eingerichtet ist, so ist es meist bequemer, die Platten an Ort und Stelle einzulegen und herauszunehmen.

Es erübrigt nun noch, den Spalt und das Gitter selbst zu beschreiben. Eine Ansicht des ersteren gibt Fig. 4. Dieselbe entspricht jedoch nur der ursprünglichen Ausführung. Die jetzige unterscheidet sich dadurch von ihr, daß sich zwischen dem Fuß des Spaltrohres und dem Tisch des drehbaren Armes noch eine Scheibe befindet, die ungefähr um den Punkt drehbar ist, in welchem die Verlängerung des Spaltes den Tisch trifft.

Wie bereits eingangs erwähnt, ist bei unserer Gitteraufstellung dem Spaltrohre für jede Lage des drehbaren Armes eine andre Richtung zu geben, und zwar hat dasselbe mit dem Radius einen Winkel zu bilden, der halb so groß ist wie der Winkel des Radius mit der Kassettenaxe und gleich dem Incidenzwinkel des Lichtes zum Gitter. Diese Bedingung läßt sich freilich durch verschiedene mechanische Vorrichtungen erfüllen, so daß der Spalt sich automatisch einstellt. Allein es wurde dennoch davon abgesehen, eine solche Anordnung zu treffen. Denn einmal ist der dadurch erreichte Vorteil nicht so groß, wie es auf den ersten Blick scheint, weil kontinuierliche Verschiebungen bei den großen Gittern doch nicht gebraucht werden. Dann aber muß ja die Lichtquelle mit verschoben werden, und schließlich war zu erwarten, daß die Kurve der richtigen Spaltlagen nicht genau mit dem theoretischen Kreis zusammenfallen würde, so daß kleine Änderungen in der Spaltstellung notwendig werden.

Unter solchen Umständen schien es geboten, vor allem für möglichst große Stabilität zu sorgen. Es wurde daher der Weg eingeschlagen, für den gesamten Kreis die richtigen Spaltstellungen zu ermitteln und in einer Tabelle zusammenzustellen.

Der von M. Wolz in Bonn ausgeführte Spalt ist demnach in folgender Weise eingerichtet. Auf der Platte der drehbaren Schiene ruht eine Messingplatte von der Form eines Kreissektors. Dieselbe ist um einen Punkt drehbar, der für eine mittlere Stellung mit der praktisch richtigen Spaltkurve zusammenfällt. An einem Ende trägt diese Platte eine Marke, die über einer Skala spielt, so daß man die Stellung ablesen kann. Außerdem kann die Platte durch eine starke Schraube festgepreßt werden.

Der Fuß des Spaltes ist nun auf dieser Platte so befestigt, daß der Spalt bei einem mittleren Auszug des Spaltrohres mit der Drehungsachse der genannten Platte zusammenfällt. Der Fuß besteht aus einem starken Messingrohr mit schwerer Messingplatte (r, Fig. 4), die durch drei Schrauben nebst drei Gegenschrauben auf der Unterlage befestigt und so justiert wird, daß ihre Achse vertikal steht. Am oberen Ende trägt der Fuß einen Klemmring s, der durch eine Schraube angezogen werden kann (in der Abbildung teilweise verdeckt).

In den Fuß eingeschlossen ist ein zweites Messingrohr, das ein senkrecht angesetztes horizontales Stück trägt, in welchem das Spaltrohr gleitet. Auf dem erstgenannten Rohr sitzt ebenfalls ein Klemmring mit der Schraube t (Fig. 4). Mit Hılfe dieses Ringes läßt sich in leicht ersichtlicher Weise die Höhe des Spaltes regulieren, während der feste Ring dazu dient, den Spalt um die Fußachse drehbar zu machen. Beide Ringe sind übrigens mit einer rohen Teilung versehen, welche gestattet, die Stellung des Spaltrohres relativ zu seinem Fuße abzulesen.

Der durch Zahn und Trieb (*u*, Fig. 4) verschiebbare Tubus des Spaltes ist 19 cm lang und besitzt einen Durchmesser von 4 cm. Er ist mit einer Millimeterteilung versehen. An seinem vorderen Ende trägt er eine mit einer gebogenen Zahnstange versehene Scheibe.

Endlich steckt in dem beschriebenen Tubus ein zweiter, welcher drehbar ist und den eigentlichen Spalt trägt. Derselbe sitzt auf einer Messingscheibe von 7 cm Durchmesser. An ihrem Rande trägt diese eine Schraube v, welche in die erwähnte Zahnstange eingreift, mit geteiltem Kopf versehen ist und so die Torsion des Spaltes zu regeln gestattet.

Der Spalt selbst hat eine seste Backe. Die andre läust an einer schiesen Ebene x (Fig. 4) und wird durch eine schwache Feder gegen die parallel der schiesen Ebene gestellte Schraube g gedrückt, durch

welche der Spalt sich fein regulieren läßt. Die Konstruktion ist prinzipiell dieselbe, wie die von Kayser¹) empfohlene. Die Spaltschneiden endlich sind  $3^1/2$  cm lang und aus Quarz geschliffen nach dem von Crookes²) angegebenen Prinzip.

Auf dem Tische vor dem Spalte läßt sich ein Gestell mit absorbierenden Substanzen anbringen, während hinter dem Spalte ein Schirm alles nicht aus dem Spaltrohr selbst kommende Licht auffängt.

Wir wenden uns nun dem Gitter selbst zu. Dasselbe ist mit Rowlands dritter Teilmaschine auf einen Spiegel von 6,6 m Krümmungsradius und einer Fläche von 15:13 cm geritzt. Seine geteilte Fläche beträgt  $5^{1}/_{2}$ :2 inch und besitzt 16000 Striche pro inch, im ganzen 88000. Man erhält demnach Spektrogramme, die in der ersten Ordnung auf 1 mm rund 2,56 A.E. umfassen und bei der angegebenen Dimension der Kassette über 1200 A.E. reichen.

Das Gitter ist in Fig. 5 bei a zu sehen, ebenso wie das Gestell, von dem es getragen wird. Das letztere besteht aus einer schweren Messingplatte, die auf drei Schrauben ruht, von denen zwei bei b und c zu sehen sind. Die Schraube b dient zugleich dazu, die Gitternormale bei Bedarf zu neigen. Auf der Grundplatte erhebt sich eine zweite Platte d, welche oben und unten die Lager für die Achse einer dritten, e, trägt. Dieselbe kann durch eine Schraube f mit Gegenschraube um eine vertikale Achse gedreht werden. Die das Gitter selbst tragende Platte g wird durch eine starke zentrale Schraube gegen e gepreßt und ist mittels eines kreisförmigen Lagers auf e drehbar. Diese Drehung wird durch die Schraube i mit entsprechender Gegenschraube reguliert, so daß das Gitter auch um seine Normale drehbar ist.

Beim Gebrauche wird das Gitter bis auf den gefurchten Teil abgeblendet. Einige Worte über die Einrichtung des Gitterraumes mögen den Schluß dieser Beschreibung machen. Derselbe ist 13,5 m lang, 7 m breit und 5 m hoch, ist mattschwarz gestrichen und besitzt drei Türen und ein Fenster. Von den Türen sind zwei ständig geschlossen und noch durch eine Tuchwand abgesperrt. Das Fenster ist rot verblendet und kann auch verdunkelt werden, so daß der ganze Raum zugleich als Dunkelkammer benutzt wird.

Die Lichtquelle und die Projektionsvorrichtungen befinden sich

<sup>1)</sup> Kayser, Handbuch der Spektroskopie I. S. 535.

<sup>2)</sup> W. Crookes, The slit of a spectroscope. Chem. News 71. S. 175. 1895.

auf einem mit Marmorplatte versehenen fahrbaren Tisch. Die Lichtquelle kann außerdem durch ein Blechgehäuse abgeblendet werden. Allein diese Vorsichtsmaßregel ist im allgemeinen überflüssig, da die Kamera fast alles fremde Licht abhält.

III. Der Justierung des Apparates wurde eine Prüfung des Gitters vorausgeschickt. Dieselbe wurde in der Weise vorgenommen, daß zunächst das Gitter provisorisch aufgestellt und dann die Seite gewählt wurde, wo die Intensitätsverteilung in den Spektren am günstigsten war. Die Wahl fiel auf die Seite, wo auch die Spektra zweiter und dritter Ordnung größere Intensität zeigten, da es erwünscht war, für die beabsichtigten Arbeiten gerade die höheren Ordnungen zu benutzen.

Die weitere Prüfung zeigte dann, daß das aufgestellte Gitter an Güte dem Prof. Kayser gehörigen und bisher im Institut benutzten erheblich nachstand. Zunächst ist die Intensität in allen Ordnungen kleiner, weiterhin beträgt die Dispersion nur etwa 4/5 derjenigen des alten Gitters und endlich zeigen die Geister eine bedeutend größere Intensität. Dieser Übelstand stellte sich freilich in seinem Umfange erst heraus, als nach definitiver Aufstellung in den höheren Ordnungen lange Expositionszeiten angewendet wurden. Außerdem sind stärkere Linien noch auf beiden Seiten von den beiden ersten Seitenmaximis begleitet, in einem Abstand, der ungefähr dem theoretischen linearen Auflösungsvermögen entspricht.<sup>1</sup>) Trotzdem wurde an der Montierung dieses Gitters festgehalten, weil es in höhere Ordnungen zu kommen gestattet, was besonders im Hinblick auf eine beabsichtigte Anwendung der Coincidenzmethode erwünscht war, sodann weil die Definition der Linien, zumal in der zweiten Ordnung, eine sehr gute ist, und endlich weil sich die Differenz an Intensität bei der Stabilität der Aufstellung leicht durch verlängerte Expositionsdauer ausgleichen läßt.

Die Justierung erfolgte im ganzen in der bekannten Weise.<sup>2</sup>) Doch wurde in einzelnen Punkten infolge der andern Konstruktion abgewichen.

Zunächst wurde das Gitter aufgestellt. Dazu wurde seinem Fuß die richtige Höhe gegeben, das Gitter horizontal und vertikal gestellt und dann in die Achse des drehbaren Armes ein beleuchteter Spalt gebracht. Auf dem Tisch der Kassette befand sich ein auf Un-

<sup>1)</sup> Auf diesen Punkt soll an anderer Stelle ausführlich eingegangen werden.

<sup>2)</sup> Vergl. Kayser, Handbuch I. S. 466-478.

endlich eingestelltes Fernrohr, und nun wurde der Abstand des Gitters so reguliert, daß das Spaltbild scharf zu sehen war.

Nun wurde die Kassette angebracht. Ihre Justierung erfolgte mit Hilfe einer eingelegten, schon entwickelten Platte. Dieselbe wurde von rückwärts beleuchtet und die Kassette dann so eingestellt, daß die Linien gleichzeitig mit ihrem Bilde scharf zu sehen waren. Endlich wurde in der von Kayser<sup>1</sup>) angegebenen Weise die Gitternormale nach dem Mittelpunkte der Platte gerichtet.

Es folgte dann die feinere Justierung. In ihrem Verlause zeigte sich sogleich, daß die Kurve der richtigen Spaltstellungen nicht genau mit dem Kreis von 3,3 m Radius zusammensällt, sondern in derselben Weise, wie es schon von Rydberg u. a.²) beobachtet worden ist, eine seitliche Verschiebung ausweist. Sie stellt anscheinend einen Kreis dar, besitzt aber einen größeren Krümmungsradius als 3,3 m. Während die beiden Kreise in der ersten Ordnung nahe zusammen sallen, liegt die "Spaltkurve" in höheren Ordnungen weiter außerhalb. Da diese Differenz jedoch nur klein ist und im Maximum etwa 1,5 cm beträgt, so beeinträchtigt sie die normale Beschaffenheit der Spektren nicht in merkbarer Weise. Bei der gewählten Einrichtung des Spaltes ist sie somit ohne praktische Bedeutung.

Schließlich wurde an der Kreisbahn des Spaltes eine Teilung nach Wellenlängen angebracht und für diese Teilung eine Tabelle der richtigen Spaltstellungen bestimmt. Dazu wurde die Peripherie mit einer Centimeterteilung versehen und nun für eine Reihe von Stellungen des Armes die richtige Lage der Grundplatte ermittelt. Wie unmittelbar einleuchtet, erhält man eine gerade Linie, wenn man die Ablesungen an der Peripherie als Abscissen, diejenigen an der willkürlichen kreisförmigen Skala der Grundplatte als Ordinaten wählt. Nachdem so für alle Stellungen des Armes durch Interpolation die Stellung der Grundplatte ermittelt war, wurde an mehreren Stellen der Centimeterskala die Wellenlänge abgelesen. So erhält man eine zweite Kurve, die die Wellenlängen als Funktion der Peripherie ergibt. Diese Kurve ist, wie man leicht einsieht, eine Sinuskurve und konnte daher nach Bestimmung einer Stellung durch Rechnung geprüft werden. Dabei fielen berechnete und beobachtete Kurve innerhalb der Ablesungsfehler zusammen. Endlich wurde in

I) Kayser, Handbuch I. S. 475.

<sup>2)</sup> J. R. Rydberg, Phil. Mag. (5) 35. S. 190-199. 1893: Kayser, Handbuch I. S. 446.

Abständen von je 100 A.E. der zugehörige Wert der Peripherie interpoliert und so die letztere mit einer Wellenlängenskala versehen. Dieselbe reicht in der ersten Ordnung von 1500 bis 17000.

Sodann wurde für eine Reihe von Stellungen eine sorgfältige Justierung vorgenommen und die erhaltenen Werte für den Spaltauszug und die Spaltdrehung in Kurven niedergelegt. Aus diesen wurde dann zum Schlusse eine sämtliche Stellungen umfassende Tabelle zusammengesetzt.

Man hat somit für jede Stellung des Spaltes drei Einstellungen, aus der Tafel zu entnehmen und auszuführen.

IV. Dieses allerdings etwas umständlich klingende Verfahren hat nur dann Sinn, wenn die Aufstellung ganz stabil ist, und wird somit vor allem durch den Erfolg gerechtfertigt.

Die Erfahrung lehrt nun in der Tat, daß die Justierung des Spektrums stets erreicht ist, wenn die Einstellung in der beschriebenen Weise vorgenommen wird. Man kann mit dem Spalte hin und her fahren, wenn man in die alte Lage zurückkommt, so genügt es, den Spalt in der alten Weise einzustellen. Ja noch mehr. Ich habe zusammen mit meinem Kollegen Hagenbach den Spalt gänzlich demontieren und auseinandernehmen können, ohne die Einstellung zu verlieren, so daß nach dem Zusammensetzen der Teile das Spektrum in der alten Weise erschien.

Endlich hat sich die Einrichtung ebenfalls hinsichtlich langer Expositionen bewährt. Expositionen von vier Stunden, die bisher mit der alten Aufstellung nur in Ausnahmefällen ein Resultat lieferten, sind jetzt anwendbar. Ich verweise in dieser Hinsicht auf den Artikel über das Bandenspektrum des Quecksilbers, der als eine Probe für die Leistung des Apparates dienen mag. 1) Ferner konnten wir verschiedene Spektren, u. a. das des Eisens bis zur Stellung von 16500 (I.O.) herauf photographieren u. a. m.

Über das Ergebnis tagelanger Expositionen und über den Einfluß der Temperatur hoffe ich in kurzer Frist berichten zu können.

Ich darf nicht schließen, ohne den Herren zu danken, durch deren Entgegenkommen nächst dem Geschenkgeber selbst der Aufbau der Kruppschen Gitteraufstellung ermöglicht wurde: dem Herrn Kurator der Universität Exzellenz Dr. v. Rottenburg, der die Mittel zum Aufbau und zur Instandsetzung des Raumes bewilligte.



I) Siehe diese Zeitschrift I. 342. 1903. Zeitschr. f. wiss, Phot. 1.

sowie dem königl. Kreisbauinspektor Baurat Schulze, der in liebenswürdigster Weise auf alle Wünsche einging.

Bonn, physikalisches Institut, 16. September 1903.

(Eingegangen am 17. September 1903.)

## Über das Emissionsspektrum des Quecksilbers In Geisslerröhren.

Von Aug. Hagenbach und H. Konen.

(Mit 5 Abbildungen.)

Da heutzutage das Interesse, die Bandenspektra genauer zu kennen, im Hinblick auf die Frage nach Gesetzmäßigkeiten in der Struktur der Banden zugenommen hat, so erscheint es zweckmäßig, dieselben auch mit größerer Dispersion, vor allem mit Konkavgittern, zu untersuchen.¹) Die stabile Aufstellung des Gitters, welche von einem von uns²) beschrieben ist, bietet uns die Möglichkeit, lange Expositionszeiten bei den photographischen Aufnahmen zu benützen, ohne beständig Mißerfolge durch Verwackeln befürchten zu müssen, und dadurch hoffen wir in der Lage zu sein, die lichtschwachen Bandenspektra zu photographieren.

Die Quecksilberbanden sind seit 1894 von Eder und Valenta<sup>3</sup>) nicht mehr untersucht worden. Die Aufnahmen wurden damals mit einem Prismenspektrographen ausgeführt und die Ausmessung lieferte nur 0,1 A.E. Wir haben nun die neue Gitteraufstellung dazu benützt, die Quecksilberbanden einer genaueren Untersuchung zu unterziehen.

Zunächst wurden die beiden stärksten Banden, deren Köpfe bei 4218,9 und 4017,5 liegen, in zweiter Ordnung photographiert.

Die Justierung des Apparates wurde in der gewohnten Art und Weise photographisch mit dem Eisenbogen ausgeführt, und zwar wurden dabei die Probeaufnahmen zum endgültigen Entscheid mit einem Mikroskop bei etwa 80facher Vergrößerung betrachtet.



<sup>1)</sup> Kayser, Handbuch der Spektroskopie II. S. 495. 1902.

<sup>2)</sup> H. Konen, diese Zeitschrift I. 325. 1903.

<sup>3)</sup> J. M. Eder und E. Valenta, Denkschr. d. math.-naturw. Kl. d. Akad. d. Wiss. 1894. 61. S. 401.

Um das Bandenspektrum des Quecksilbers intensiv zu erhalten, ist es erforderlich, das Quecksilber in einer evakuierten Röhre auf ziemlich hohe Temperatur (3—400°C.) zu erhitzen, und zwar so, daß es dabei rasch durch die Kapillare der Röhre destilliert. Als Geißlerröhre verwandten wir eine Röhre aus geschmolzenem Quarz,

welche uns Heräus in Hanau angefertigt hatte. Die Gestalt der Röhre ist aus der Fig. I ersichtlich. Die Länge der Kapillaren A beträgt 5 cm, die innere Weite I mm. Die seitlichen Ansatzröhren B haben einen inneren Durchmesser von I cm und eine Länge von 10 cm. In dieselben können Glasröhren festgekittet werden, welche die Elektroden eingeschmolzen oder eingekittet enthalten.

In unserem Falle wurden zwei große Aluminiumblechelek-

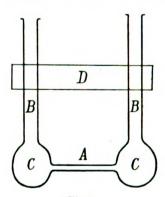


Fig. 1.

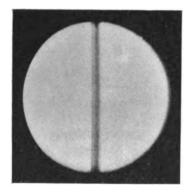


Fig. 2.

trodeneingeführt, welche bis zum unteren Rande reichten. Eine Holzverbindung D diente einerseits als Schutz gegen Zerbrechen und andererseits als Träger beim Befestigen in einem Stativ. Um die Röhre in Gang zu setzen, wurde das Quecksilber in die dem Spalt zugekehrte Kugel  $\mathcal C$  gebracht und mittels eines Bunsenbrenners stark erhitzt. Die Intensität war am größten vor beginnender Rotglut. Die Kittstellen der Elektroden konnten ohne Bedenken mit

Wasser bezw. nassem Filtrierpapier kühl gehalten werden, da der geschmolzene Quarz infolge des kleinen Ausdehnungskoeffizienten selbst gegen große Temperaturunterschiede unempfindlich ist. Die Kapillare war senkrecht zum Spalt gestellt; eine Linse projizierte die Öffnung der Kapillare auf den Spalt. Die Expositionsdauer betrug drei Stunden, während welcher Zeit die eingefüllte Quecksilbermenge (ca. 5 g) dreimal durch die Kapillare in die zweite Kugel destillierte.

Als Elektrizitätsquelle diente ein Induktor von 40 cm Schlagweite mit einem gewöhnlichen Hammerunterbrecher; er wurde mit einer Akkumulatorenbatterie von 18 Elementen betrieben. Die Stromstärke im primären Stromkreise überschritt bei vibrierendem





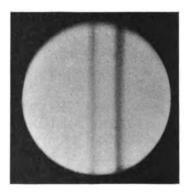


Fig. 4.

Unterbrecher 4 Amp. nicht. In dem sekundären Stromkreis war weder Funkenstrecke, noch Kapazität, noch Selbstinduktion eingeschaltet.

Die photographische Aufnahme, welche zum Teil in der Tafel reproduziert ist, zeigt mit großer Schärfe und Feinheit die Banden vollkommen in die einzelnen Linien aufgelöst. Die Resultate der Vermessung werden demnächst an anderer Stelle folgen.

Die Photographie ist aber noch in anderer Hinsicht interessant. Sie enthält nämlich vier Linien des Linienspektrums, 4347,65, 4339,47, 4078,05 und 4046,78. Sämtliche vier Linien sind in zahlreiche Komponenten zerlegt, welche man mit einem Mikroskop leicht getrennt sieht. Die erste Linie, 4347,65, besteht aus mindestens fünf Komponenten, einer starken Linie und auf jeder Seite zwei Trabanten. Die zweite, 4339,47, ist ebenfalls fünffach; die Konstitution ist ähnlich wie die vorige, aber nicht identisch in bezug auf die Abstände und Intensität. Die dritte, 4078,05, ist deutlich

siebenfach; von der stärksten Komponente aus gerechnet liegen vier Trabanten nach rot und zwei nach violett. Auch die vierte Linie,  $\lambda = 4046,78$ , ist ein Gebilde von sieben Linien, von denen zwei besonders stark erscheinen und zwei schwächere einschließen; von den drei anderen Trabanten sind zwei nach rot, eine nach violett hin gelegen. Die stärkste Linie, 4046, zeigt auf jeder Seite vier Geister, welche genau in derselben Weise in Komponenten zerlegt sind; dies beweist, daß man es nicht mit Geistern in kleinem Abstande, sondern wirklich mit einer Trennung in Komponenten zu tun hat.

Fig. 2 zeigt einen Teil der photographischen Aufnahme, nämlich den Kopf der Bande 4017 in Originalgröße.

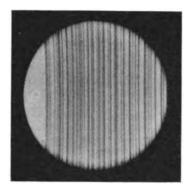


Fig. 5.

In Fig. 3 und 4 sind zwei Vergrößerungen der Linien 4046 und 4347 reproduziert. Die Aufnahmen sind mit einem Zeissschen Mikroskop angefertigt; nachträglich wurde die Vergrößerung durch Ausmessen mit einem Zeissschen Komparator zu 11,4 fach bestimmt. In Fig. 3 ist deutlich erkennbar, daß die Linie in mehrere Komponenten zerlegt ist. In Fig. 4 stellt die Mitte die Quecksilberlinie dar, man sieht hier seitliche Trabanten neben einer Hauptlinie. Die starke Linie rechts gehört dem Aluminium an, sie ist nicht zerlegt. Leider ist in der Reproduktion von den Details manches verloren gegangen.

Ferner haben wir noch Fig. 5 beigegeben. Diese Reproduktion stellt ebenfalls den Kopf der Bande 4017 dar. Die Aufnahme ist aber in erster Ordnung mit einem kleinen Rowlandschen Konkavgitter von 1 m Krümmungsradius gemacht und nachträglich 11,5 mal vergrößert. Beiläufig bemerkt zeigt die Vergrößerung die enorme

Leistungsfähigkeit der kleinen Gitter, und wenn man die große Lichtstärke der Gitter berücksichtigt, sieht man, daß in Fällen, wo es sich nicht um große Genauigkeit von Wellenlängenbestimmungen oder um große auflösende Kraft handelt, die kleinen Gitter den großen gleichkommen, ja unter Umständen sogar überlegen sind.

Wir sehen also, daß in höheren Ordnungen die großen Konkavgitter ähnliches leisten wie die Interferenzapparate von Michelson, Perrot und Fabry, Lummer u. s. w. Es wird interessant sein, auch in dieser Richtung die Leistungsfähigkeit der Gitter weiter zu prüfen.

Sowohl die Aufnahme des Bandenspektrums wie auch der aufgelösten Linien zeigen, daß die neue Gitteraufstellung sich in vollstem Maße bewährt in bezug auf die Zweckmäßigkeit der Justiereinrichtung ebenso wie in Hinsicht auf die Stabilität.

(Eingegangen am 17. September 1903).

## Untersuchungen über das Spektrum des Siliciums.

Von G. Eberhard.

Wenn man bedenkt, daß das Silicium in der chemischen Zusammensetzung unserer Erde eine geradezu ausschlaggebende Rolle spielt — nach Berechnungen von F. W. Clarke enthalt die Materie der Erde über 25% Si —, so muß man auf Grund der jetzigen kosmogonischen Anschauungen auf ein starkes Vorkommen dieses Elementes in den Sternen schließen. Es ist daher seltsam, daß man gerade Si erst so spät in der Sonne und den Sternen sicher konstatiert hat, während man in diesen eine Reihe der auf der Erde zu den seltensten Elementen zu rechnenden Substanzen, z. B. Sc, längst erkannt und sicher identifiziert hatte.

Dies mag wohl einesteils daran liegen, daß Si ein nur wenig charakteristisches Spektrum hat, sich also nur schwierig spektroskopisch nachweisen läßt, so hebt z. B. Rowland¹) besonders hervor, daß er als erster Si in der Sonne sicher gefunden habe; andrerseits

<sup>1)</sup> Physical Papers, S. 522.

aber auch das Spektrum dieses Elementes von den Bedingungen, unter welchen es erzeugt wird, sehr abhängt.

Merkwürdigerweise sind auch erst ziemlich spät exakte Untersuchungen über das Si-Spektrum angestellt worden; so lagen, als ich im Jahre 1899, von obigen Erwägungen ausgehend, Sternspektren auf das Vorkommen dieses Elementes prüfen wollte, nur die schöne Arbeit von Eder und Valenta<sup>1</sup>) und die vereinzelten Angaben Rowlands<sup>2</sup>) vor. Erstere hatten das Funkenspektrum, letzterer das Bogenspektrum beschrieben, beide wichen aber so stark voneinander ab. daß ich einsah, daß ohne ein neues Studium des spektralen Verhaltens von Si unter den verschiedensten Bedingungen, eine Anwendung auf die Astrophysik kaum möglich war. Meine Arbeiten über dieses Element sind indessen mehrfach durch andere notwendige Arbeiten unterbrochen worden, so daß ich sie erst jetzt zu einem gewissen Abschluß bringen konnte, nachdem es inzwischen Herrn Lunt<sup>3</sup>) und auch Lockver<sup>4</sup>) gelungen war, das Si sicher in den Sternen nachzuweisen, und auch Lockver<sup>5</sup>) und die Herren Exner und Haschek<sup>6</sup>) neue Experimentaluntersuchungen angestellt hatten. Die Hauptbogenlinie des Si wurde von mir als Emissionslinie in den Spektren von oCeti und rCygni aufgefunden.<sup>7</sup>)

## Verhalten und Intensität der Spektrallinien des Siliciums.

Wenn ich jetzt noch die Resultate meiner Arbeiten publiziere, so geschieht dies, weil ich glaube, doch noch manches Neue vorbringen zu können. Ich habe mich indessen nur auf das variable

<sup>1)</sup> Eder und Valenta, Über das Emissionsspektrum des Kohlenstoffs und Siliciums. Wien 1893, Denkschr. d. kaiserl. Akad. d. Wiss., math.-nat. Kl. Bd. 60. S. 240 ff. — Über das Linienspektrum des Siliciums. Wiener Akad., Sitzungsber., math.-nat. Kl. 1898. Bd. 107. S. 1—3.

<sup>2)</sup> Rowland, New Table of Standard Wave-Lenghts. Astronomy and Astrophysics. Bd. 12. S. 321.

<sup>3)</sup> Lunt, Origin of certain unknown Lines in the Spectra of Stars of the  $\beta$  Crucis Type and on the Spectrum of Silicon. Astrophysical Journal, Bd. 11. S. 262 ff

<sup>4)</sup> Lockyer, Note on the Spectrum of Silicium. Proceedings of the Royal Society. Bd. 65. S. 449.

<sup>5)</sup> Lockyer, Further Note on the Spectrum of Silicium. Proceedings of the Royal Society. Bd. 67. S. 403.

<sup>6)</sup> Exner und Haschek, Note on the Spectrum of Silicon. Astrophysical Journal. Bd. 12. S. 48.

<sup>7)</sup> Eberhard, Über die Bewegung von & Cygni im Visionsradius. Astr. Nachr. Nr. 3765. 1902.

Verhalten der Spektrallinien beschränkt und keine Wellenlängenmessungen vorgenommen. Die Resultate aller Versuche sind unter einheitlichem Gesichtspunkte in der folgenden Tabelle (S. 350—352) zusammengestellt; auf Einzelheiten werde ich nachher zurückkommen.

Zunächst ist zu bemerken, daß alle Aufnahmen mit dem Spektrographen I (ein Prisma) des astrophysikalischen Observatoriums meist unter freundlicher Beihilfe von Prof. Hartmann gemacht worden sind. Ich mußte mich mit diesem Apparat begnügen, da das Observatorium zur Zeit einen Rowlandschen Gitterapparat nicht besass. Infolge dieses Umstandes konnten meine Untersuchungen auch nur auf die allerdings für die Astrophysik wichtigste Spektralgegend λ 3600 bis λ 4600 ausgedehnt werden. In der ersten Kolonne sind die näheren Umstände, unter welchen das Spektrum erzeugt wurde, möglichst ausführlich und genau angegeben. Die zweite Kolonne gibt die Zahl der aufgenommenen und bearbeiteten Platten an. Die in den folgenden Kolonnen unter der Wellenlänge einer jeden Linie stehenden Intensitätszahlen der betreffenden Linie sind so zu verstehen, daß die Linie 2 3905, welche am wenigsten von den Versuchsbedingungen beeinflußt wird, stets die Intensität 10 erhielt, alle Zahlen der Tabelle also relative Intensitäten der Linien gegen λ 3905 angeben. Größere Intensitäten sind durch größere Zahlen ausgedrückt worden, während Linien, welche an der Grenze der Sichtbarkeit waren, die Zahl o erhielten. Die Schätzungen sind mehrfach unabhängig zu verschiedenen Zeiten wiederholt worden, im großen und ganzen dürften sie das Verhalten der Linien richtig darstellen. wenn es auch nicht ausgeschlossen ist, daß die Intensitätsschätzungen durch die geringe lineare Ausdehnung des Spektrums (von λ 3800 bis λ 5000 beträgt die Länge etwa 50 mm) beeinflußt sind. Jedenfalls müssen die Bemerkungen über das Aussehen der Linien unter diesem Gesichtspunkte betrachtet werden.

Die Linien  $\lambda$  3853,6, 3883, 4021, 4030, 4104, 4764, welche Exner und Haschek in ihrer Liste führen, sind auf meinen Aufnahmen nicht vorhanden, obwohl sie sonst schwache Linien von Exner und Haschek kräftig zeigen. Auch Lockyer hat obige Linien zum Teil nicht auffinden können. Dagegen fehlen merkwürdigerweise bei Exner und Haschek die von Lockyer gefundenen sehr starken Linien  $\lambda$  4089 und  $\lambda$  4116. Eine Erklärung dieser auffallenden Tatsache ist vielleicht in folgendem zu finden. Projiziert man das Bild des Funkens mittels einer Linse scharf auf den Spalt, so zeigt sich, daß die einzelnen Linien des Si-Spektrums



an sehr verschiedenen Stellen des Funkens auftreten. Die Bogenlinien  $\lambda$  3905 und  $\lambda$  4103 sind im ganzen Funken, ja noch über die Elektroden hinaus sichtbar, die Linien  $\lambda$  4089 und  $\lambda$  4116 dagegen treten nur in nächster Nähe der Elektrodenspitze auf, die übrigen Linien auch nur an den Elektroden, aber schon weiter in den Funken hinein.

Das Auftreten der Si-Linien (mit Ausnahme von 2 3905 und  $\lambda$  4103) wird durch die Gegenwart von H sehr begünstigt. Dies ist dieselbe Erscheinung, welche Prof. Hartmann und ich beim Mg und einer Reihe anderer Metalle konstatierten und welche für die sogenannten Funkenlinien charakteristisch zu sein scheint. Insbesondere reagieren die Si-Linien  $\lambda$  4128 und  $\lambda$  4131 ungemein stark auf H, im Bogen in einer H-Atmosphäre erreichen sie fast dieselbe Intensität wie im Funken.¹) Dies stärkere Hervortreten dürfte kaum einer höheren Temperatur zuzuschreiben sein, da der Bogen in H oder einem andern reduzierenden oder inaktiven Gase von niedrigerer Temperatur ist, als der in Luft. Es fallen nämlich die mächtigen chemisch-thermischen Prozesse (Oxydation), welche im Bogen in Lust statthaben, fort, und sie können nicht durch die eventuell auftretende, sehr schwache Hydrürbildung ersetzt Hierauf wies Herr Ebert<sup>2</sup>) hin. Weiterhin aber zeigen ebendieselben Si-Linien im Bogen eine Zunahme der Intensität mit abnehmender Stromstärke, wie dies Prof. Hartmann zum ersten Male beim Mg fand, während nach Moissan die Temperatur des Bogens mit der Stromstärke wächst. Es sind dies genau dieselben Verhältnisse, welche erst kürzlich Kayser beim Mg besprochen hat,3) so daß ich nur auf dessen Aufsatz hinzuweisen brauche. Ein abweichendes Verhalten zeigt die Linie à 4103, welche durch die H-Atmosphäre zweifellos geschwächt wird, ja bei Funkenentladung in H sogar fehlt.

## Aussehen der Spektrallinien.

Die Linien des Si-Spektrums sind mit Ausnahme von  $\lambda$  3905 und  $\lambda$  4103 fast bei allen Versuchsanordnungen breit und unscharf, insbesondere gilt dies von dem Linienpaar  $\lambda$  4128 und  $\lambda$  4131.

<sup>1)</sup> Es ist daher nicht zu verwundern, daß dies Linienpaar in den wasserstoffreichen ersten Sterntypen ungemein häufig austritt.

<sup>2)</sup> Astr. Nachr. Nr. 3877. Bd. 162. S. 194.

<sup>3)</sup> Astr. Nachr. Nr. 3882. Bd. 162. S. 277.

	نه
	=
	O
	Ω
	ಡ
ſ	_

	Zahl			Intensität und	nd Aussehen		der Linien		
Versuchsbedingungen	der Platten	λ 4575 λ 4568 λ 4553	λ 4131 λ 4128	λ 4103	1 4116 1 4089		<b>λ</b> 3906	1 3863 1 3856 1 3854	λ 3807 λ 3796 λ 3792
Bogen, Kohleelektroden, 50 Volt, 25—30 Ampère. 7. Acid. silic.	9	Linien fehlen.	Linien fehlen.	2-3)	Linien fehlen		inia schmal		13
2. Silic. amorph.	•						to scharf, bei	_	<u> </u>
3. Silic tunfer 450/	- (		:						
S. Silic. magnesium.		::		schmal.					
	•			, 1	" "	10	o' (Rowland).	:	: :
Bogen, Kohleelektroden, 120 Volt, 20 Ampère. 7. Silic. fusum	01	: :	:	3	:	01	:	:	
Bogen, Metallelektroden,									2
120 Volt, 15 Ampère. 8. Silic. fusum	60								
9. Silic. kupier 15%		" "	,,	2-3	: :	10			
Bogen, Metallelektroden, 120 Volt, 0,5-r Ampere. 10. Silic, fusum	8	o, o, 1	2, 1, mäßig un-	<b>2</b> – 3		2	:	1, 3, 0, mäßig	Linier
			scharf, breit.	etwas unscharf.		_		breit u. unscharf.	nicht sichtbar.
Bogen, Metallelektroden, H-Atmosphäre, 120 Volt, 6—8 Ampère.		,							
ii. Silic. fusum	a	Linien vielleicht da.	4, 3, mäßig un- scharf und breit.	1 2		2	:	3, 4, 1, mäßig	1, 0, 0
12. Aluminium	ı	Linien fehlen.	Platte schwach, Linien fehlen.	Platte schwach, Linie fehlt.				Platte schwach, Linien fehlen.	Linien nicht sichthar
Bogen, Metallelektroden, i. H <sub>2</sub> O, 120 Volt, 6—8 Ampère.									
13. Silic. fusum	•	Linien vielleicht da.	4, 3, mäßig un- scharf und breit.	1-2	2	2	•	3, 4, 1, mäßig	r, o, o, leidlich
14. Silic. kupfer 15%	4 0	Linien fehlen.	3, 2, ,, ,, ,, ,, ,, ,, ,, ,, ,, ,, ,, ,,			2 2		2, 3, 1, , , , , , , , , , , , , , , , ,	I, 0, 0, 1, "
Funken, Metallelektroden, 16. Influenzmaschine mit Leidener Flasche, Funkenlänge ca. 3 mm	8	1, 2, 4, ziemlich unscharf.	9, 7, schr un- scharf, schr breit.	9, 7, sehr un- Linie fehlt. Platte	:		ro, schmal und	3, 5, 1, sehr 1, 1, 0, tehr breit u. unscharf.	I, 1, 0, sehr breit u. unscharf

ohne Funkenstrecke.	8	2, 3, 5	6, 5 unscharfu. breit.	z-3 scharf.	т, 3	, 01	3, 4, 1, 1, 1,	3, 2, 1, 1, 11
Induktorium mit Flaschen, mit Funkenstrecke.	4	1, 2, 5,	7, 6, sehr	2, etwas unscharf.	I, 4,	10 n	3, 4, I.	3, 2, 1,
19. Silic. kupfer 15%	1 1	I, 2, 4, "		Linie fehlt,	o, 3 fehlt, 1	10 ", "	3, 4, 1, ,, ,,	3, 2, I, ,, ,, ,, ,, ,, ,, ,, ,, ,, ,, ,, ,,
21. Silic. carbid	1 2	1, 2, 4, ", 3, 8, 10, etwas unscharf.	6, 5, ""	Mn-Linie stört!	Platte zu schwach	10 n	2, 3, 1, ,, ,, 4, 5, 1, ,, ,,	3, 2, I, ,, ,, ,, ,, ,, ,, ,, ,, ,, ,, ,, ,,
Induktorium mit Flaschen, mit Funkenstrecke, H-Atmosphäre. 23. Silic. fusum .	00 01	2, 4, 7, wenig unscharf.	5, 4, mäßig unscharf. 5, 4, ,, ,,	Linie fehlt sicher. Linie fehlt.	4, 9, ziemlich scharf. fehlt, 3.	10 "	4, 5, 1, mäßig breit u. unscharf. 3, 4, 1, ,, ,,	4, 3, 2, etwas schärfer. 3, 2, I, ,, ,,
Induktorium mit Flaschen, mit Funkenstrecke, H <sub>2</sub> O-Atmosphäre.	V)	schwach vor- handen als Emissionslinien.	sehr breite, unscharfe und verwaschene Emissions- bänder (10, 10) in starkem kon- tinuierlichen Grund.	Linie nicht sichtbar,	Linien nicht sichtbar,	(10, breites Band, nach rot allmäh- lich, nach violett steil abfallend.	äußerst breites u. verwaschenes Band (4) auf kontinuier- lichem Grund. Einzelne Linien nicht zu erkennen.	Linien nicht sichtbar.
Induktorium ohne Flaschen, Glimmententladung. 26. Silic. fusum	C4 C4	Linien fehlen.	6, 5, scharf, schmal. 4, 3, scharf, schmal.	2—3 scharf. Linie nicht sichtbar.	33 33	10, sehr scharf und schmal. 10 " "	r, 2, 0, ziemlich schmal u. scharf. Linien nicht sichtbar.	Linien fehlen.
Induktorium mit Flaschen, Selbstinduktionsspulen. 28. Silic. fusum	н Э	Linien sind leicht zum Verschwin- den zu bringen.	Linien werden zunächst etwas schwaler u. (z, 1) schwächer, sind zum Verschwinden zu bringen.	3, scharf. Platte schwach.	Beide Linien verschwinden sogleich.	10 Linie wie 10 im Bogen.	(Die Linien sind leicht zum Verschwinden zu bringen.	Linien verschwinden sogleich.

1) Induktorium von ca. 25 cm Schlagweite, Depretz-Unterbrecher, 4-6 Ampère Primärstrom bei 20 Volt Spannung.

Tabelle (Fortsetzung).

	Zahl			Intensität un	nd Aussehe	Intensität und Aussehen der Linien		
V ersuchsbedingungen	der Platten	λ 4575 λ 4568 λ 4553	λ 4131 λ 4128	λ 4103	λ 4116 λ 4089	у 3300	λ 3863 λ 3856 λ 3854	λ 3807 λ 3796 λ 3792
Induktorium mit Flaschen, mit Funkenstrecke.				9 =				
30. SiCl, bei Atmosphärendruck, Distanz d. Platinelektroden 2-3 mm	25	2, 3, 4, breit u. sehr unscharf.	5, 4, sehr breit und unscharf.	I, scharf.	Linien nicht sichtbar.	io, etwas breit	3, 4, 1, sehr breit u. unscharf.	4, 3, 2, äußerst breit u. unscharf.
31. SiBr <sub>4</sub> bei Atmosphärendruck, Distanz d. Platinelektroden 2 - 3 mm	2	I, 2, 3, ", ",	5, 4, ,, ,,	I, ,,	* **	ziemlich scharf.	3, 4, r, mäßig breit u. unscharf.	4, 3, 2, ,, ,,
32. SiFl, bei Atmosphärendruck, Distanz d. Platinelektroden 2-3 mm	+	2, 4, 6, ,, ,,	8, 7, sehr breit äußerst unscharf.	4, sehr breit, unscharf.	2, 2, sehr unscharf.	to, sehr breit, etwas nach rot	4, 5, 1, sehr breit u unscharf.	3, 2, 1, ,, ,,
33. SiFl <sub>4</sub> , Vakuum 39 mm <sup>1</sup> ), Distanz der AlumElektroden 150 mm 34. SiFl <sub>4</sub> , Vakuum 3 mm. Distanz <sup>2</sup> )	н н	etwas unscharf.	8, 7, breit, etwas unscharf. 30, 20, äußerst	r, scharf.	Linien nicht sichtbar.	schmal, scharf.	6, 8, 2, mäßig breitu. unscharf. 12, 15—20, 5, sehr	1, 0, 0, ", "
der AlumElektroden 150 mm	-	auberst scharf.	schmal u. schart.	nicht sichtbar.	" "	schmal u. scharf.	schmal u. scharf.   scharf u. schmal.   scharf u. schmal.	scharf u. schmal.
Induktorium ohne Flaschen. 35. SiCl, bei Atmosphärendruck, Distanz d. Platinelektroden 2—3 mm	1	Linien fehlen.	2, 1, unschaffu. breit.	scharf.		ro,schmal, scharf.	2, 3, 0, sehr	Linien fehlen.
36. SiFl4, Vakuum 66 mm, Distanz der AlumElektroden 150 mm	I }	11 11	5, 4, scharf.	1-2, "	" "	10, 1, "	4, 5. I, scharf, schmal.	
37. SiFl4, Vakuum 39 mm, Distanz der AlumElektroden 150 mm	1	11	r, o, schmal u. scharf.	ı	**	10, ,, ,,	r, 2, 0, scharf, schmal.	11
38. SiFl4, Vakuum 3 mm, Distanz der Alum Elektroden 150 mm (kleines Induktorium von 8 mm	4	66	Linien fehlen.	Linie fehlt.	Linien fehlen.	ro, Linie schmal u. scharf, einzige Linie neben den	Linien fehlen.	
Schlagweite) Licht d. Kathode	ı	" "	11, 10	,,	" "	Banden. 10, schmal, scharf.	4, 5, 1, scharf.	" "
Induktorium mit Flaschen, ohne Funkenstrecke. 40. SiFl4, Vakuum 3 mm, Distanz der Alum-Elektroden 150 mm . 41. SiCl4, Vakuum 3 mm, Distanz der Alum-Elektroden 150 mm	9 8	" ", ", I, 3, 5, scharf.	schmal u. scharf.	scharf, schmal. Linichar.	Linien feblen. Linien	10, schmal, scharf.	scharf, schmal.	Linien fehlen. 3, 2, r, Linien

1) Die Vakuumrohren wurden in tadelloser Weise von Müller-Uri in Braunschweig hergestellt.

2) Das SiFI4 wird bei Entladungen mit Flasche und Funkenstrecke zersetzt, Si scheidet sich als schwarzbraunes Pulver ab. Die Röhren sind daher sehr bald unbrauchbar. Gerade diese Linien sind aber in einigen Sternen als schmale, ziemlich scharfe Linien vorhanden, so daß die Möglichkeit einer Änderung des Liniencharakters nicht anzuzweifeln war. Nach zahlreichen Versuchen ist mir eine solche auch tatsächlich gelungen.

Eine Verringerung des verdampfenden Materials durch Anwendung von niedrigprozentigen Legierungen hatte keinerlei Einfluß auf die Linienschärfe, selbst Aluminiumelektroden mit etwa 0,3% Si ergaben dieselben unscharfen Linien, wie reines Si-Metall. Ebensowenig hatte die Art der Verbindung oder der Aggregatzustand derselben (SiCl<sub>4</sub> flüssig, SiFl<sub>4</sub> gasförmig) irgendwelchen Einfluß.

Auch die Art der Entladung ändert kaum das Linienaussehen: im Bogen sowohl als im Funken, selbst bei Anwendung geeigneter Selbstinduktion, bleiben die Linien breit und verwaschen. Einen geringen aber merkbaren Einfluß hat eine H-Atmosphäre. Wesentlich schärfer, wenn auch noch nicht völlig scharf, werden  $\lambda$  4128 und  $\lambda$  4131 bei der Glimmentladung.

Erst als der Totaldruck der den Funken umgebenden Atmosphäre genügend erniedrigt wurde, gelang es, allen Linien des Si die Schärse zu geben, welche sie, wie bereits erwähnt, in einigen Sternen besitzen, und meine Versuche ermöglichten es auch Pros. Hartmann, die genauen Wellenlängen¹) dieser zwei Linien zu bestimmen, was bisher eben wegen ihrer großen Breite und Verwaschenheit nicht ausführbar war. Weiterhin hat dann derselbe später durch seine Versuche über die Mg-Linie λ 4481 meine bei Si gemachten Ersahrungen bestätigt, indem diese ebensalls breite und verwaschene Linie bei Entladungen im Vakuum volle Schärse und Schmalheit annahm,²) so daß auch dies eine allgemeine Eigenschaft der Funkenlinien zu sein scheint. Ebenso wie die Linien λ 4128 und λ 4131 verhielt sich im Vakuum auch die Gruppe λ 4553, 4568, 4575 und die Gruppe λ 3854, 3856, 3863.

Weiter wäre zu erwähnen, daß es nicht gelang, eine Selbstumkehr der Si-Linien zu beobachten, mit einziger Ausnahme von  $\lambda$  3905, welche sich, wie schon Rowland und Jewell bemerkt haben, im Bogen bei Verwendung von viel Material umkehren läßt, ich möchte indessen aus dem Nichtgelingen der Versuche nicht auf die Unmöglichkeit einer Umkehr schließen, obwohl eine solche bei sogenannten Funkenlinien bisher nicht häufig konstatiert worden ist.

<sup>1)</sup> Astrophysical Journal, Bd. 18. S. 65.

<sup>2)</sup> Physikal. Zeitschr. Bd. 4. S. 427.

## Bandenspektra.

Das sehr helle, herrliche Bandenspektrum, welches SiFl<sub>4</sub> schon bei Atmosphärendruck, besonders aber bei Drucken von einigen Millimetern, gibt, konnte ich nicht näher untersuchen, da der mir zur Verfügung stehende Spektralapparat eine viel zu geringe Dispersion besaß, um auch nur Spuren einer Auflösung zu zeigen, und demnach eine Einsicht in den Bau der Banden völlig unmöglich war. Zu bemerken ist nur, daß weder SiCl<sub>4</sub> noch SiBr<sub>4</sub> ein ähnliches Bandenspektrum gaben.

Ein weiteres, sehr schwaches Bandenspektrum entsteht im Bogen in H, dürfte somit wohl als Hydrürspektrum anzusehen sein, wie solche bei Mg, Al u. s. w. bereits bekannt sind. Die sehr schmalen Bandengruppen, welche bei etwa  $\lambda$  4300 beginnen, laufen bei den Linien  $\lambda$  4128 und  $\lambda$  4131 eng zusammen, reichen aber noch bis etwa  $\lambda$  4080. Die zwei vorhandenen Aufnahmen sind zu einer Messung zu schwach, so daß keine Angabe über die Wellenlängen der Mitten der unaufgelösten Gruppen gemacht werden konnte.

## Spektraler Nachweis des Siliciums.

Das Spektrum des Si bietet in dem im obigen behandelten Bezirk  $\lambda$  3600 bis  $\lambda$  4600 nur wenige charakteristische Merkmale, es läßt sich dies Element daher nicht leicht sicher nachweisen. Ganz besonders gilt dies vom Bogenspektrum, welches in diesem Bezirke nur die starke Linie  $\lambda$  3905 hat. Auf diese Linie ist die Astrophysik vielfach allein angewiesen, da die im weniger brechbaren Teile des Spektrums gelegenen Si-Linien schwach sind und bis jetzt nur in der Sonne einigermaßen sicher identifiziert werden konnten.²) In den Sternen mit Elementen von niedrigem Atomgewicht, welche also dem Vogelschen I. Typus angehören,³) ist die Sachlage dagegen günstiger, da sehr häufig das Linienpaar  $\lambda$  4128 und  $\lambda$  4131, oft auch noch die andern Gruppen des Si-Funkenspektrums vorkommen. Ein näheres Eingehen auf das Verhalten

Bei der Aufnahme von Bogenspektren zwischen Metallelektroden in H waren die H-Linien immer sehr gut sichtbar, während bei Aufnahme in Luft nie Linien des N und O von mir gesehen wurden.

<sup>2)</sup> Diese Teile konnte ich nicht untersuchen, da mir, wie bereits erwähnt, ein Gitterapparat nicht zur Verfügung stand.

<sup>3)</sup> Die Vogelsche Typentheorie ist auch vom chemischen Standpunkte interessant, doch kann an dieser Stelle nicht darauf näher eingegangen werden.

der Si-Linien in Sternen dürfte indessen zur Zeit noch nicht viel Zweck haben, da die Kenntnis der Spektren in dem Bezirke  $\lambda$  3600 bis  $\lambda$  4150 sich nur auf wenige helle Sterne beschränkt.

Ein sicherer Nachweis des Si durch Aufnahmen im Laboratorium ist bei Anwendung des ultravioletten Teiles des Spektrums leicht zu erbringen, welcher eine Reihe kräftiger und charakteristischer Linien enthält, und hier ist die Spektralanalyse ein recht empfindliches Mittel zum Nachweise dieses Elementes, man braucht nur sich daran zu erinnern, daß die Herren Exner und Haschek in den für sie besonders rein hergestellten Metallen Ag und Fe noch Si nachweisen konnten, wo der Art der Herstellung nach doch nur minimale Spuren vorhanden sein konnten. Namentlich leicht ist der Nachweis des Si als Verunreinigung des Fe, da Fe, wie es scheint, das Auftreten der Si-Linien besonders begünstigt.

Si gehört zu den Verunreinigungen, welche nahezu in allen Spektren aufzufinden sind.

Am Ende dieser Arbeit möchte ich noch Herrn Geheimrat Vogel meinen wärmsten Dank dafür aussprechen, daß er mir alle Mittel zur Ausführung dieser Untersuchung bereitwilligst zur Verfügung gestellt und mir vielfach auch sein lebhaftes Interesse daran gezeigt hat.

Potsdam, Astrophysik. Observatorium, 10. September 1903.

(Eingegangen am 28. September 1903.)

## Einige Anwendungen der Methode der verzögerten Entwicklung. 1)

Von J. Precht.

Wie die Untersuchung ergeben hat, zeigt die Methode der verzögerten Entwicklung ihre für die praktische Anwendung bedeutungsvollen Vorzüge bei Lichtmengen, für welche bei normaler Entwicklung die Bromsilbergelatine das mögliche Maximum der Dichtigkeit erreicht hat, so daß wachsenden Lichtmengen dann nicht mehr wachsende, sondern gleichformige Dichtigkeiten entsprechen. Dieses Gebiet der sogenannten neutralen Zone beginnt bei Lichtmengen von etwa 500 H.M.S. an. Was darüber hinaus

<sup>1)</sup> Vergl. diese Zeitschr. S. 262 (Heft 8).

liegt, entspricht der Überbelichtung. Hier kann verzögerte Entwicklung bis zu vergleichsweise ganz ungeheuren Lichtmengen Abstufungen und Unterschiede der Beleuchtungswerte enthüllen, für welche die Bromsilbergelatine bei normaler Entwicklung vollständig blind erscheint. Dieses Erblinden ist demnach keine Eigenschaft der empfindlichen Schicht, sondern wird erst durch den chemischen Prozeß des Entwickelns hineingetragen

Verzögerte Entwicklung ist also überall da anzuwenden, wo kleine Helligkeitsunterschiede bei großen absoluten Intensitätswerten erkannt werden sollen. Daß diese Aufgabe von Wichtigkeit werden kann, sei durch einige Beispiele belegt.

- 1. Landschaftsphotographie. Bei verzögerter Entwicklung kann man die gewöhnlich angegebenen Beschränkungen über die Richtung des Lichtes in bezug auf den Apparat außer Acht lassen. Selbst wenn die von Wolken völlig freie Sonne direkt ins Objektiv scheint, erhält man die geringsten Wölkchen in unmittelbarer Nachbarschaft der Sonne mit voller Deutlichkeit. Dasselbe kann man bekanntlich auch bei normaler Entwicklung mit hinreichend kurzen Belichtungszeiten erreichen, aber man muß dann auf alle Einzelheiten der Landschaft verzichten. Diese bleibt Silhouette. dagegen auch in den dunkelsten Schattenpartien gleichzeitig alle Einzelheiten erkennbar werden, so ist man auf die verzögerte Entwicklung angewiesen. Allerdings darf man nicht vergessen, daß bei dieser dem Gewinn an Abstufung für hohe Belichtungen ein Verlust, nicht an Abstufung, aber, was hier sehr wesentlich ist, an Dichtigkeit bei kleinen Lichtmengen gegenübersteht. Daher zeigen sich die Vorteile der verzögerten Entwicklung nur dann, wenn die am wenigsten beleuchteten Teile der Landschaft so lange exponiert werden, daß auch sie bei normaler Entwicklung überbelichtet sein würden.
- 2. Kopiermethoden. Beim Kopieren auf Entwicklungspapieren und Diapositivplatten führt starke Überbelichtung und verzögerte Entwicklung zu großen Vorteilen, wenn Einzelheiten der Abstufung sehr stark gedeckter Stellen des Negativs gleichzeitig mit der Skala normaler Dichtigkeit kopiert werden sollen. Das Verfahren hat Bedeutung für die Astrophotographie und für das Kopieren magnetisch zerlegter Spektrallinien gewonnen.
- 3. Verteilung der chemischen Helligkeit in starken Lichtquellen, wie Bogenlicht und Sonne, wird am besten mit verzögerter Entwicklung ermittelt. Bei Aufnahmen der Sonne mit Objektiven

großer Brennweite (ich benutzte ein Teleobjektiv) zeigt sich die Sonnenscheibe von einem koronaähnlichen Lichtschein umgeben. Natürlich will ich garnicht behaupten, daß dieser Schein zur Korona Beziehungen habe und nachdem andere Fehlerquellen ausgeschlossen sind, würde ich ihn für eine Folge der Diffusion des Lichtes innerhalb der Bromsilberemulsion halten, wenn er nicht mehrfach Zeichen von Struktur aufgewiesen hätte, die auf bekannte Ursachen, wie Putzstreifen der Glasflächen, Reflexbilder, Beugungsstreifen und ähnliches, nicht zurückzuführen waren.

- 4. Aufnahme der Intensitätsschwankungen von Bogenlampen, Bei der photographischen Wiedergabe der Helligkeitsschwankungen tönender Lichtbogen in der Anordnung von Duddell oder Simon leistet die verzögerte Entwicklung gute Dienste und wird von praktischer Bedeutung besonders für die Hervorrufung des Aufnahmestreifens am Photographon.
- 5. Eine einsache Methode zur Messung von Öffnungszeiten bei Momentverschlüssen ergibt sich aus der Aufnahme eines Wechselstromlichtbogens von bekannter Periode mit bewegter Camera. Bei verzögerter Entwicklung ist die Begrenzung der Maxima und Minima so scharf, daß leicht eine Genauigkeit von 2% des Resultats erreicht werden kann.

(Eingegangen am 28. August 1903.)

#### Referate.

#### Neue Bücher.

A. Frhr. von Hübl. Die Ozotypie. Ein Verfahren zur Herstellung von Pigmentkopien ohne Übertragung. (Encykl. d. Phot. 47.) 8'. 44 S. Halle a./S. W. Knapp. 1903. 2 Mk.

Die Versuche, die Übertragung des Pigmentbildes zu vermeiden, sind ziemlich alt. Erfolg hatte eigentlich erst Manly, der, von der unrichtigen Meinung ausgehend, das Ozon spiele eine Rolle bei seinem Verfahren, dieses Ozotypie nannte. Das auf einem mit Kaliumdichromatlösung behandelten Papierblatt hergestellte Chrombild enthält in diesem Zustand nicht genug Chromsäure, um eine kräftige Gerbung des aufgequetschten Gelatinepapiers zu ermöglichen. Das ändert sich, wenn man der Sensibilisationsflüssigkeit Metallsalze zusetzt, und hier wirkt das

Digitized by Google

Mangansulfat oder -Chlorür besonders günstig. Wenn man mit Eder annimmt, das Kaliumdichromat zerfalle in Gegenwart organischer Substanz in Kaliumchromat und Chromdioxyd, unter Oxydation des Organischen, so ergibt sich bei Gegenwart von Mangansulfat Manganchromat, Chromdioxyd und Kaliumsulfat. Das Manganchromat ist nun in schwachen Säuren leicht löslich und zerfällt leicht. Die Fähigkeit, auf das aufgequetschte Pigmentpapier gerbend zu wirken, hängt nun vom Gehalt des Bildes an Manganchromat wesentlich ab; andererseits muß dem Aufquetschen des Pigmentpapiers eine Wässerung des Chrombildes vorhergehen, weil sonst durch die Salze auch Teile unlöslich würden, die entfernt bleiben sollten, und in diesen einander entgegen gerichteten Reaktionen liegt die Schwierigkeit der Ozotypie. Herr v. Hübl gibt nun eingehende, von Manly, der soeben wieder ein Rezept veröffentlicht hat, wesentlich abweichende Vorschriften, denen man sich gewiß ohne Schwierigkeit wird anschließen dürfen, ist doch Herr v. Hübl durch die peinliche Korrektheit aller seiner Arbeiten bekannt. Die Theorie dürfte weiter ausbildungsfähig sein; ihre Grundlage, die Reaktion in der Chromgelatine im Licht, ist ja keineswegs sicher genug, was übrigens Herr v. Hübl ausdrücklich bespricht. Es mag wohl sein, daß die Ozotypie für bildmäßige Wirkungen größere Bedeutung erlangen kann; für wissenschaftliche Zwecke dürfte die beim Wässern des Chromatbildes durch Überfließen der Bildsubstanz über die Bildkonturen entstehende unvermeidliche Unschärfe ein dauerndes Hindernis der Anwendung bleiben; dagegen darf die theoretische Seite besonderen Anspruch auf unsere Beachtung machen. Englisch.

#### Preislisten, geschäftliche Mitteilungen.

# Voigtländer & Sohn, optische Werkstätte, Braunschweig. Dynar 1:6.

Herr Dr. Harting hat dieses aus drei Linsen bestehende Objektiv berechnet, das bei billigem Preis gute Leistungen aufweisen soll. Es besteht aus 3 Linsen, von denen die mittlere bikonkav und einfach ist, während die beiden äusseren aus 2 miteinander verkitteten Paaren bestehen. Es werden nur die Größen für 9:12 bis 13:18 mit 12, 15, 18 cm Brennweite gebaut, die die Objektive bei voller Öffnung reichlich decken sollen. Vollständige Beseitigung des Coma bedingt eine große Brillanz des Bildes. Der Bau des Objektivs ist gedrungen, also günstig für gleichmäßige Beleuchtung; die Einzegllieder sind nicht für sich verwendbar.

#### Antworten.

Herrn C. K. E. Thorp hat stets nur gewöhnliche Gitter benützt; die Hilgerschen Reproduktionen Rowlandscher Gitter sind brauchbar, am besten die auf Spiegelglas montierten. Englisch.

Für die Redaktion verantwortlich: Dr. E. ENGLISCH in Stuttgart.

## Zeitschrift für wissenschaftliche Photographie, Photophysik und Photochemie

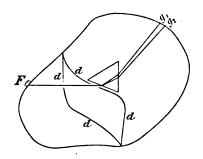
I. Band. 1903. Heft 11.

## Nochmalige Bemerkung zur Theorie des Kirchhoffschen Gesetzes.

Von F. Richarz.

Durch eine in Heft I dieser Zeitschrist vorgeschlagene Abänderung eines von Helmholtz angegebenen Beweises für das Kirchhoffsche Gesetz habe ich geglaubt, jene von Helmholtz herrührende vereinsachte Herleitung gegenüber einem wohlberechtigten Einwand von H. Kayser retten zu können. Der Beweis ist aber, worauf mich mein Freund E. Pringsheim ausmerksam gemacht hat, auch so nicht einwandsrei zu gestalten; es sei denn, daß man sich auf

den Standpunkt stellt, immer nur die gegenseitigen Zustrahlungen von Teilen der Körperoberflächen zu betrachten, wie das von Helm holtz in seinen Vorlesungen in der Tat geschieht. So betrachtet er ja in seinem in Rede stehenden Beweise nur die gegenseitige Zustrahlung der Flächenstücke bei F und bei  $g_1$ , bezw.  $g_2$ .



Es ist aber ein wesentlicher Fortschritt der neusten Strahlungslehre, die im Äther vorhandene Strahlung direkt ins Auge gefaßt zu haben, losgelöst von den Körpern, von denen sie ursprünglich ausgesendet worden ist. Nach dieser Auffassung ist es nicht möglich — wie Helmholtz annimmt — "durch geeignet aufgestellte, vollkommen spiegelnde Diaphragmen d zu erreichen, daß von der Strahlung der einen Seite der Hülle nur die von einem bestimmten Flächenelemente F ausgehende als ein geradliniges Bündel allein auf das Prisma fällt." Vielmehr dringt durch die Öffnungen der spiegelnden Wände in allen Richtungen Strahlung in den durch d....d abgegrenzten Raum ein. Diese Strahlung bleibt in diesem

27

Raume großenteils unverändert hestehen, da immer nur ein kleiner Teil durch die Öffnungen wieder entweicht; es muß sich daher in dem spiegelnden Hohlraum ein stationärer Strahlungszustand aus-Nach dem Kirchhoffschen Gesetze - welches aber hier, wenigstens für jede einzelne Strahlengattung, noch nicht vorausgesetzt werden darf, da es ja erst bewiesen werden soll - wissen wir, daß dieser stationäre Strahlungszustand derjenige ist, bei welchem in dem Hohlraume "schwarze Strahlung" herrscht, und zwar eine solche, welche der überall als gleich angenommenen Temperatur der äußeren Hülle entspricht. Jedenfalls sind in jenem Hohlraume Strahlen von allen möglichen Richtungen und Wellenlängen vorhanden. Daher treten aus dem Hohlraum  $d ext{...d}$  fortdauernd durch das Prisma auch andere Wellen von anderer Farbe als  $f_1$  aus, welche nach g, gelangen und in anderen Richtungen auf das Prisma aufgefallen sind, als die in der Figur gezeichneten Strahlen; das Analoge gilt auch von  $g_2$ . Diese Überlagerung von Strahlung anderer Wellenlängen über die bloße direkte gegenseitige Zustrahlung der Flächenstücke F und  $g_1$ ,  $g_2$  nimmt den von Helmholtz allein an letztere geknüpften Schlußfolgerungen ihre Beweiskraft.

Als der einzige einwandfreie Beweis des Kirchhoffschen Gesetzes bleibt daher nur der Pringsheimsche.

(Eingegangen am 7. Oktober 1903.)

## Herieitung des Kirchhoffschen Gesetzes.

Von E. Pringsheim.

Einer Aufforderung der Redaktion dieser Zeitschrift Folge leistend, will ich meine in der obigen Mitteilung des Herrn Richarz erwähnte Herleitung des Kirchhoffschen Gesetzes in möglichst einfacher Form an dieser Stelle nochmals 1) mitteilen. Ich möchte vorausschicken, daß die Kirchhoffsche Herleitung in ihrer Schlußweise vollständig einwandsfrei ist, daß sie aber von Voraussetzungen ausgeht, welche nicht ohne weiteres als zweifellos angesehen werden können. Dies gilt insbesondere von der Annahme, daß sowohl

<sup>1)</sup> E. Pringsheim, Verhandl. d. deutsch. physik. Ges. 3. S. 81-84. 1901.

vollkommen schwarze, als vollkommen spiegelnde und vollkommen diathermane Substanzen möglich sind.

Die im folgenden gegebene Herleitung macht keine derartigen Annahmen, sondern geht von der Erfahrungstatsache aus, daß beliebig viele Körper vorhanden, bezw. herstellbar sind, deren Absorptionsvermögen in ganz verschiedener Weise von Wellenlänge zu Wellenlänge variiert. Unter Körpern werden dabei nicht chemisch einheitliche Substanzen verstanden, sondern aus verschiedenen Substanzen in ganz beliebig gestalteten Schichten und Konglomeraten willkürlich zusammengesetzte Systeme. Verschiedene Stoffe besitzen ein verschiedenes Reflexionsvermögen und auch für die gleiche Substanz ist das Reflexionsvermögen vom Einfallswinkel, von der Wellenlänge und von der Polarisationsebene des einfallenden Lichts abhängig, ebenso ist das Extinktionsvermögen verschiedener Stoffe sehr verschieden und für die gleiche Substanz von der Wellenlänge Daher lassen sich schon aus wenigen Stoffen durch Variation der Anordnung und der Dicke der einzelnen Bestandteile sehr viele Körper von ganz verschiedenen Absorptionseigenschaften herstellen und die Möglichkeit der Konstruktion verschiedenartiger Körper mit Hilfe aller bekannten Substanzen ist eine ganz unbegrenzte. Diese Tatsache in Verbindung mit dem Carnotschen Prinzip genügt zur Herleitung des Kirchhoffschen Gesetzes.

In einem geschlossenen Raume von überall gleicher Temperatur, dessen Wände gegen Strahlung undurchlässig sind, befinde sich ein beliebiger Körper K. Die gesamte Strahlungsenergie, welche er in der Zeit I aussendet, sei E, in der gleichen Zeit falle auf ihn die Strahlung e, von welcher er die Menge Ae absorbiere. Falls es sich um reine Temperaturstrahlung handelt, also alle Lumineszenzvorgänge ausgeschlossen sind, muß die Temperatur des Körpers K unverändert bleiben, also muß

$$E = A e (I)$$

sein.

Die Gleichung (I) wenden wir auf eine sehr kleine Kugel an, welche in verschiedenen Richtungen für die verschiedenen Wellenlängen ein ganz verschiedenes Reflexions- und Extinktionsvermögen, daher auch ein ganz verschiedenes Absorptionsvermögen besitzen möge. Denken wir uns die Kugel um ihren Mittelpunkt gedreht, so kann die auf sie einfallende Strahlung e nur verschwindend wenig verändert werden, da für diese Änderung nur derjenige Teil der Strahlung in Betracht kommt, welcher von der kleinen Kugel

ausgegangen ist und ihr durch Reflexion und Brechung an den übrigen Körpern des Hohlraumes wieder zurückgesandt wird. Wenn in der Strahlung e bestimmte Richtungen der Strahlung oder der Polarisation bevorzugt wären, so würde sich bei der Drehung der Kugel das Absorptionsvermögen A für diese Strahlung stark ändern müssen, also würde auch Ae eine starke Änderung erleiden. Dies ist aber nach Gleichung (1) unmöglich, weil E von der Lage der Kugel vollkommen unabhängig ist, und es kann daher in e keine Vorzugsrichtung vorhanden sein.

Die Strahlung e besteht aus Wellen aller möglichen Wellenlängen  $\lambda$  zwischen o und  $\infty$ ; bedeutet also  $e_{\lambda}$ .  $d\lambda$  die zwischen den Wellenlängen  $\lambda$  und  $\lambda + d\lambda$  enthaltene Strahlungsenergie, so ist

$$e = \int_{0}^{\infty} e_{\lambda} d\lambda.$$
 (2)

Ist ferner  $A_{\lambda}$  das Absorptionsvermögen des jetzt wieder beliebig gedachten Körpers K für ungerichtete Strahlung der Wellenlänge  $\lambda$ , so ist die gesamte absorbierte Strahlung

$$A e = \int_{0}^{\infty} A_{\lambda} e_{\lambda} d\lambda,$$

oder mit Berücksichtigung der Gleichung (1):

$$E = \int_{0}^{\infty} A_{\lambda} e_{\lambda} d\lambda.$$

Bringt man nun der Reihe nach denselben Körper K in eine beliebige Anzahl verschiedener Räume, welche alle die gleiche Temperatur besitzen, aber an Gestalt und Beschaffenheit der in ihnen enthaltenen Körper ganz verschieden sind, so bleibt die Emission des Körpers K unverändert, ebenso sein Absorptionsvermögen  $A_k$  für jede bestimmte Strahlenart. Wenn in diesen verschiedenen Räumen die auf K auffallende Strahlung  $e_k$  verschieden wäre, etwa der Reihe nach  $e_{1k}$ ,  $e_{2k} \dots e_{nk}$ , so würden wir ein System von beliebig vielen Gleichungen der Form:

$$\int_{0}^{\infty} A_{\lambda} e_{\lambda} d\lambda = \int_{0}^{\infty} A_{\lambda} e_{1\lambda} d\lambda = \ldots = \int_{0}^{\infty} A_{\lambda} e_{n\lambda} d\lambda$$

erhalten. Da der Körper K ganz willkürlich,  $A_{\lambda}$  daher eine ganz willkürliche von  $e_{\lambda}$  unabhängige Funktion von  $\lambda$  ist, so kann diesem System von Gleichungen allgemein nur genügt werden, wenn

$$e \cdot = e_{1\lambda} = \ldots = e_{n\lambda}$$

ist. Aus Gleichung (I) folgt, daß die Strahlung e derjenigen gleich ist, welche der Körper K aussenden würde, wenn für ihn A=I wäre, wenn er also der Kirchhoffsche *vollkommen schwarze Körper* wäre, der alle Strahlung, welche auf ihn fällt, vollkommen absorbiert, also Strahlung weder reflektiert noch hindurchläßt.

Also: In einem gleichtemperierten Raume, dessen Wände für Strahlung undurchlässig sind, ist die Strahlung von der Form des Raumes und der Natur der in ihm enthaltenen Körper unabhängig. Diese Strahlung ist quantitativ und qualitativ gleich derjenigen, welche ein vollkommen schwarzer Körper aussenden würde, falls ein solcher existierte.

Wir betrachten jetzt diejenige Energie, welche das Flächenelement  $ds_1$  des Körpers K einem anderen, in dem gleichen Hohlraum befindlichen weit entfernten Flächenelement  $ds_2$  zustrahlt. Das Emissionsvermögen  $E_{\lambda}$  des Körpers K definieren wir mit Kirchhoff durch diejenige Eigenstrahlung  $E_{\lambda}$ .  $d\lambda$ , welche in der Zeit I von  $ds_1$  nach  $ds_2$  gelangt, der Wellenlänge  $\lambda$  angehört und eine bestimmte Polarisationsrichtung besitzt. In dem gleichmäßig temperierten Hohlraum geht von  $ds_1$  die Strahlung des schwarzen Körpers aus, die gesamte Energie der betrachteten Art also, welche von  $ds_1$ nach  $ds_2$  gelangt, ist  $e_{\lambda}$ .  $d\lambda$ , wenn  $e_{\lambda}$  das Emissionsvermögen des schwarzen Körpers unter den gleichen Bedingungen bedeutet. Es ist:

$$e_i = E_1 + G_1$$

wenn wir mit  $G_{\lambda}$ .  $d\lambda$  die geborgte Strahlung des Elementes  $ds_1$  bezeichnen, d. h. diejenige Energie, welche an reflektierter, bezw. durch K hindurchgegangener Strahlung der betrachteten Art von ds, ausgeht und nach ds, gelangt. Nach dem Reziprozitätsgesetze in Verbindung mit dem von Kirchhoff abgeleiteten Satze für die gegenseitige Zustrahlung schwarzer Flächen ist die Menge dieser von den übrigen im Hohlraum enthaltenen Körpern ausgehenden Strahlung, welche durch Vermittlung des Elementes ds, nach ds, gelangt, genau gleich der Menge gleichartiger Strahlung, welche auf demselben Wege in umgekehrter Richtung von ds, ausgegangen ist und durch Vermittlung von ds, zu den anderen Körpern des Hohlraumes gelangt. Denn diese Körper senden ebenso wie  $ds_{\bullet}$  alle die schwarze Strahlung aus. Nun gelangt von den betrachteten Strahlen, welche von  $ds_2$  ausgehen, in der Zeit 1 die Menge  $e_{\lambda}$ .  $d\lambda$ nach  $ds_1$ . Ist  $A_k$  das Absorptionsvermögen des Körpers K für diese Strahlen, so absorbiert er davon die Energie  $A_{\lambda}e_{\lambda}.d\lambda$ , während der

Rest  $(I - A_{\lambda}) e_{\lambda} \cdot d\lambda$  von  $ds_1$  teils hindurchgelassen, teils reflektiert wird und an die übrigen Körper des Raumes gelangt. Dieser Rest ist also gleich  $G_{\lambda} \cdot d\lambda$  und es wird:

$$e_{\lambda} = E_{\lambda} + (\mathbf{I} - A_{\lambda}) e_{\lambda}$$

oder:

$$E_{\lambda} = A_{\lambda} e_{\lambda}. \tag{3}$$

Diese Gleichung stellt das Kirchhoffsche Gesetz dar.

Zum Schluß möchte ich noch auf eins hinweisen. Bei Kirchhoff erscheint der Satz, daß in einem gleichtemperierten Hohlraume die Strahlung des schwarzen Körpers, oder, wie wir mit Thiesen sagen wollen, die schwarze Strahlung herrscht als Folgerung aus seinem Gesetze. In der obigen Herleitung wird umgekehrt das Kirchhoffsche Gesetz aus jenem Satze gefolgert. In der Tat ist der Satz vom Hohlraum, welcher die eigentliche Grundlage des experimentellen und des theoretischen Fortschritts der neueren Strahlungslehre geworden ist, mit dem Kirchhoffschen Gesetze identisch. Er sagt das gleiche aus wie dieses Gesetz, aber in einer physikalisch durchsichtigen Form, welche sich als sehr fruchtbar erwiesen hat.

Über die Bedeutung des Kirchhoffschen Gesetzes finden sich eingehende Betrachtungen in einem Vortrage, den ich in der Breslauer chemischen Gesellschaft gehalten habe, und der demnächst in dieser Zeitschrift zum Abdruck gelangen wird.

(Eingegangen am 13. Oktober 1903.)

# Das Verhalten der Bromsilbergelatine im Grenzgebiet der Solarisation.

Von Eugen Englisch.

Um Bromsilbergelatine nach ihrer Solarisation normal, d. h. so zu entwickeln, daß steigenden Belichtungen zunehmende Undurchsichtigkeiten der Platte entsprechen, gibt es drei prinzipiell verschiedene Methoden, die sich auch bezüglich der Größe des ausgleichsähigen Gebietes unterscheiden. Die älteste, aber am wenigsten ergiebige Art der normalen Hervorrufung ist die "verzögerte" Ent-

wicklung, sei es, daß man dem Entwickler passende Mengen Bromkalium zusetzt oder ihn in der Absicht, langsame Wirkung zu erzielen, stark verdünnt, wobei die Empfindlichkeit stark verdünnter Lösungen gegen das bei der Entwicklung gebildete KBr diese Absicht unterstützt, sei es, daß man den Entwickler von Anfang an mit wenig Alkali ansetzt oder einen Teil des vorhandenen Alkalis durch (organische) Säuren oder besser durch saure Sulfite abstumpft. Da bei der Entwicklung unter den übrigen Reaktionsprodukten humusähnliche Stoffe entstehen, welche sich gegen Alkalien wie Säuren verhalten,1) so würden hierdurch die verdünnten Lösungen der Standentwickler erheblich beeinflußt werden und die langsame Entwicklung durch Verdünnung würde sich der verzögerten Entwicklung durch saure Sulfite nähern. Gegenüber allen anderen Sulfiten weist die von Precht<sup>2</sup>) in einer vielbestrittenen Abhandlung angegebene Verwendung des Acetonsulfits (Acetonbisulfit) aus einem unten zu erörternden Grunde ein erweitertes Korrektionsgebiet auf.

Die zweite Entwicklungsart benützt die Umwandlung der Substanz des latenten Bildes durch Oxydationsmittel; sie schiebt die Solarisationsgrenze viel weiter hinaus, als die verzögerte Entwicklung. Schaum und Braun<sup>3</sup>) baden in Ammoniumpersulfatlösung, Lüppo-Cramer<sup>4</sup>) in Bromwasser oder Wasserstoffsuperoxyd und Eder<sup>5</sup>) in Kaliumdichromat und Salpetersäure. Bei der Oxydationsmethode wird zuerst das latente normale Bild zerstört, nicht, wie angegeben wird, das solarisierte. Das solarisierte, reaktionsunfähigere, wird auch von den Oxydationsmitteln schwerer oder langsamer angegriffen, und so erhält man bei genügend großem Oxydationspotential oder genügend langer Einwirkung der Lösungen ein fast unbegrenztes Gebiet, in dem mit der Belichtung steigende Mengen schwer reduzierbaren, solarisierten Salzes neben den durch das Oxydationsmittel noch schwerer reduzierbar gemachten, im Licht nicht oder weniger veränderten Silbersalz vorhanden sind, in dem also steigenden Belichtungen steigende Schwärzungen entsprechen können, ziemlich lange dauernde Entwicklung für solari-

<sup>1)</sup> v. Hübl, Entwicklung etc. S. 30. Halle a./S. 1902.

<sup>2)</sup> Precht, Photochemische Solarisation als Entwicklungsphänomen. Physik. Zeitschr. 3. 426. 1902.

<sup>3)</sup> Schaum und Braun, Phot. Mitt. 1902. 233.

<sup>4)</sup> Lüppo-Cramer, Wiss. Arbeiten etc. 39. 106, Halle a./S. 1902.

<sup>5)</sup> Eder, Phot. Corr. 1902; s. diese Zeitschr. 35. 645.

siertes Bromsilber allerdings vorausgesetzt. Bei einer von der Lichtwirkung abhängigen Einwirkung der Oxydationsmittel verschwindet das ganze "latente" Bild, das aber in diesem Falle von dem normalen total verschieden ist. Man würde daher den Ausdruck besser nicht gebrauchen. Das totale Verschwinden des Bildes kennt bereits Abney. Die gewöhnlich als älteste Vorschrift dieser Korrekturmethode angegebene von Kogelmann,¹) bei der Natriumthiosulfat und Schwefelsäure verwendet wird, muß wohl als verzögerte Entwicklung aufgefaßt werden, da 40 Mole Säure auf 1 Mol Thiosulfat vorgeschrieben werden. Die Methode von Einsle, die Eder²) wieder hervorhebt und bei der dem Entwickler bis zu 10% krystallisiertes KBr zugefügt werden, verlangt vielstündige Entwicklung; es läßt sich noch nicht übersehen, ob sie durch Entwicklungsverzögerung allein gedeutet werden kann.

Die dritte Entwicklungsart endlich ist vor zwei Jahren von mir³) angegeben worden. Sie beruht auf der Eigenschaft normal belichteter Teile, sich in Thiosulfat schneller zu lösen als die solarisierten Teile, und zwar geht die leichtere Löslichkeit über den ganzen Ast der ersten Solarisationsperiode parallel der kleineren Belichtung, so daß nach durchschnittlich 5 Minuten langer Einwirkung einer Thiosulfatlösung 1:20 steigenden Belichtungen entsprechend größere Mengen Bromsilber in der Schicht zurückbleiben, die in irgend einem Entwickler zu Silber reduziert werden können. (6)

<sup>1)</sup> Vergl. Eder, Handb. 5. Aufl. III. 114. Halle a./S. 1902.

<sup>2)</sup> Eder, Jahrbuch 1903. S. 20.

<sup>3)</sup> Englisch, Physik. Zeitschr. 3. 1. 1901.

<sup>4)</sup> Die Methode ist nur von theoretischem Interesse; wer sie etwa auf Strichreproduktionen anwenden wollte, dürfte meine Angaben "nicht wiederfinden" (L.-Cramer), diesmal freilich aus leicht begreiflichen Gründen mit Recht. Um die seitlichen Lösungswirkungen des Thiosulfats unmerklich zu machen, sind größere Flächen gleicher Belichtung (Skalen) Voraussetzung.

Eders Handbuch, 5. Aufl., III. 828. 1903, weist auf frühere Arbeiten Vidals hin, der stark überbelichtete Platten partiell fixierte und dann normal entwickeln konnte. S. 534 desselben Werkes finden wir dann, daß es sich bei Vidal um eine oberflächliche Fixierung handelt, nach der das Bild nur noch an der Glasseite entstehen konnte. Es ist ja von vornherein unzweifelhaft, daß bei genügender Intensität des wirkenden Lichts auch an der Glasseite der Schicht Entwicklungskeime vorhanden sein werden, die allein wirksam werden, wenn die oberflächlich gelegenen wegfixiert sind. Trotz des Hinweises auf diesen Versuch bei Eder muß ich aber jede Verwandtschaft meiner Methode mit demselben ablehnen. Bei meinem Versuch wird, wie ich deutlich ausgesprochen habe, an den schwächer belichteten Stellen alles Brom-

Allen Methoden gemeinsam ist die Erhöhung des Schwellenwertes der Schicht, oder, anders ausgedrückt, die Lichteindrücke, die normalen Expositionen entsprechen, noch nicht zu entwickeln. Was auf der einen, unteren Seite der Belichtungen verloren wird, wird allerdings auf Seite der starken Belichtungen gewonnen, wenn man aber zahlenmäßig die obere Grenze angeben will, bis zu der die Korrektur der Belichtung im Sinne normaler Entwicklung möglich ist, so muß man gleichzeitig die wirkende Lichtintensität angeben. Es sei daran erinnert, daß das Bunsen-Roscoesche Gesetz im Solarisationsgebiet auch nicht angenähert gilt, und als Beispiel angeführt, daß sich nach Vorschrift von Precht (käufliche Edinollösung 1:25 + 1% Acetonsulfit) Belichtungen bis zu 4000 Hefner-Meter-Sekunden normal entwickeln lassen, wenn mit Magnesiumband aus 2 m Abstand belichtet wird, daß aber bei 2500 H-M-S. Solarisation eintritt, wenn man aus 20 cm Abstand belichtet hat. Nun läßt sich allerdings durch Vermehrung des Säurezusatzes die Solarisationsgrenze noch ein weniges weiter hinausschieben oder die Bildumkehrung durch noch kürzere Entwicklung verzögern, aber die Platte wird dann nach dem Fixieren fast glasklar, und von einer Belichtung ab, die je nach der Plattensorte zwischen 6000 und 10000 H-M-S, bei der Intensität des in 20 cm Abstand brennenden Magnesiumbandes schwankt, hört die brauchbare Wirkung der verzögerten Entwicklung überhaupt auf. Die auf der Oxydation oder der teilweisen Fixierung beruhenden Methoden sind in diesem Belichtungsgebiet noch sehr wirksam, weil bei ihnen das solarisierte Bromsilber die Bildunterlage bildet. 1)

Aus photometrischen Messungen an intermittierend belichteten Platten habe ich früher<sup>3</sup>) geschlossen, daß die solarisierende und die normale Veränderung der Schicht verschiedenartig sein müßten, und diese Meinung ist in Übereinstimmung mit älteren und neueren Versuchen. Wir können nicht sagen, ob die solarisierende Veränderung sofort eintreten kann oder erst über den

silber herausgelöst, an den solarisierten bleibt es nach Maß der fortschreitenden Solarisation stehen. Das Bild baut sich also bereits in den Bromsilbermengen genau so auf, wie ein anderes entwickeltes in Silbermengen, und die nachfolgende Schwärzung im Entwickler hat nur den Zweck, das Bild deutlicher zu machen. Dabei wird alles vorhandene Bromsilber reduziert.

<sup>1) 1</sup> cm Mg-Band = 1200 H-M-S.

<sup>2)</sup> Englisch, Schwärzungsgesetz, Stuttgarter Habilitationsschrift. S. 30. Halle a./S. 1901.

Umweg der normalen Umwandlung, aber das folgt aus allen Versuchen, daß beide Arten der Veränderung nebeneinander hergehen, wie es das Kontinuitätsprinzip ebenfalls fordert. ist die vollständige normale Veränderung allen Bromsilbers ohne das gleichzeitige Vorkommen bereits solarisierten Stoffes unmöglich, nur das Mengenverhältnis beider Veränderungsarten wechselt mit der Lichtintensität so, daß bei starkem Licht das solarisierte, bei schwachem das normal veränderte Salz überwiegt. Der Periode der größten Schwärzung oder dem sog, ersten neutralen Zustand entspricht demnach ein scheinbares Maximum normal veränderten Bromsilbers, und da sich dieser Zustand über ein größeres Belichtungsgebiet zu erstrecken scheint, müßte ebensoviel Bromsilber normaler Veränderung unterliegen, als solarisierend verändert wird. Da aber der Umfang des neutralen Zustandes von der Entwicklung sehr stark abhängt und bei verzögerter Entwicklung eine neutrale Zone dort besteht, wo bei normaler Entwicklung deutliche Solarisation vorhanden ist, ist diese Anschauung im Sinne der folgenden Darlegungen zu modifizieren.

Zur Erklärung der Wirkungsweise der verzögerten Entwicklung wird man in erster Linie an das kleinere Reduktionsvermögen einer angesäuerten Lösung zu denken haben; es wird eine größere Menge normal veränderten Bromsilbers zur Einleitung der Reduktion nötig sein, und der Entwickler wird Eindrücke, die der normal angesetzte hervorruft, noch nicht entwickeln und der Schwellenwert wird erhöht sein. Das Bild wird sich im übrigen nach dem Massenwirkungsgesetz entsprechend den normal veränderten Bromsilbermengen aufbauen, und daraus folgt, daß, solange durch verzögerte Entwicklung noch steigende Schwärzungen erzielt werden, die sie bedingenden normal veränderten Teilchen in steigender Menge vorhanden sein müssen. Da solarisierend veränderte Teile ohnehin schwerer reduziert werden, wird ihre Reduktion während der praktisch in Betracht kommenden Zeit der Entwicklung als ausgeschlossen betrachtet werden dürfen. Wir müssen also annehmen, daß, solange die normale Hervorrufung durch Verzögerung möglich ist, noch mit der Belichtung steigende normal veränderte Bromsilbermengen vorhanden sind, und zwar über die normale Zone hinaus. kleineren solarisierenden Wirkung schwachen Lichtes wegen muß bei solchem der Spielraum normaler Entwicklung größer sein, aber in jedem Fall wird die normale Entwicklung unmöglich, wenn die Lichtwirkung soweit vorgeschritten ist, daß die Menge normal

veränderten Bromsilbers wieder abnimmt. Unter den oberflächlich gelegenen und zuerst entwickelten Teilen liegen Körner, die infolge der Absorption in der Schicht weniger Licht erhalten haben, aber gewiß im Verhältnis zu den oberflächlich gelegenen affiziert sind und also auch wie diese mit steigenden Lichtmengen zunehmende Schwärzungen geben müßten. Wie aber kommt die Bildumkehrung bei längerer Entwicklung zu stande?

Man beobachtet, wie Precht (l. c.) beschrieben hat, bei jeder Entwicklung, solange die Belichtungen im möglichen Korrektionsgebiet liegen, folgendes: Im ersten Augenblick der Entwicklereinwirkung erscheint stets ein normales Bild, das bei der gewöhnlichen Zusammensetzung des Entwicklers sofort, bei Ansäuerung desselben nach einiger Zeit zu verschwinden scheint und dann umkehrt. Hat man die Platte unter einem Photometer belichtet oder auf eine Landschaft exponiert, so scheint die anfänglich reduzierte Silbermenge dabei wieder abzunehmen, worauf die weniger belichteten Teile dunkler hervortreten; damit ist die Bildumkehrung im Sinne der Solarisation vollendet. Ich habe nun Platten streifenweise mit brennendem Magnesium belichtet und diese Platten senkrecht zur Richtung der Belichtungsstreifen in schmale Stücke geschnitten, die steigende Zeiten entwickelt wurden, so daß sie teilweise normal, teilweise solarisiert entwickelt waren. Das scheinbare Zurückgehen des Bildes war in diesem Fall kaum zu bemerken; eine genaue photometrische Vergleichung zeigte aber deutlich, daß von einer Reoxydation des entwickelten Silbers keine Rede sein kann, da alle Plattenteile mit längerer Entwicklung an Dichtigkeit zunehmen, nur so, daß die länger belichteten von den kürzer belichteten ein- und überholt werden. Das bedingt die optische Täuschung des Zurückgehens, die durch schwaches Licht in der Dunkelkammer noch unterstützt wird.

Ich finde zur Deutung dieses Verhaltens keine andere Erklärung als die einer Diffusionsbehinderung durch die stark belichtete Gelatine. Die Gerbungstheorie der Solarisation mag nicht vollständig ausreichen, weil mit Recht¹) behauptet wird, daß bindemittelfreie Schichten ebenfalls solarisieren können; ich behaupte auch nicht, daß die ganze Ursache der Solarisation in der Gerbung zu suchen sei; wohl aber muß ich entgegen allen Einwänden eine Mitwirkung der Gelatinegerbung auß neue annehmen. Das veränderte Quellungs-

<sup>1)</sup> Trotz der gegenteiligen Behauptung Lüppo-Cramers, Eders Handb. III. 833.

vermögen solarisierter Schichten, die Entstehung eines Hauchbildes auf derselben, ist von so vielen Forschern beobachtet worden, daß ein Zweifel an der Richtigkeit der Versuche nicht möglich ist. Durch bloße Lichtwirkung wird Gelatine unlöslich, 1) und es ist unzweifelhaft, daß, was bei großen Lichtmengen eintritt, spurenweise bei kleinen eintreten muß. Ich teile die Ansicht, daß die Gerbung ihre Ursache im freiwerdenden Brom habe, will aber diese Frage hier nicht erörtern, obwohl zu gunsten meiner Auffassung vom Wesen der verzögerten Entwicklung die Beobachtung von Baur und Portius<sup>2</sup>) spräche, nach der das Brom mit dem Licht wandert, ähnlich wie dies H. Scholl<sup>5</sup>) an Daguerreotypen für Jod gezeigt hat und wie es aus meinen Empfindlichkeitsmessungen an Platten, die von der Vorder- oder Rückseite solarisierend belichtet wurden. zu folgern ist. Die Oberfläche der von der Rückseite belichteten Platten wird nämlich unempfindlicher, und wenn die Gerbung durch mit dem Licht wandernden Brom bedingt wäre, müßte die oberste Gelatinehaut über die oberflächlich gelegenen Teile weniger gegerbt, dem Entwickler zugänglicher sein, als die untere Seite der Gelatinehaut, die die obersten Körner umgibt.4)

<sup>1)</sup> S. Eder, Handbuch, 5. Aufl. III. S. 106. Halle a./S. 1902.

<sup>2)</sup> Baur und Portius, Physik. Zeitschr. 3. 491. 1902.

<sup>3)</sup> Scholl, Wied. Ann. 68. 111. 1899.

<sup>4)</sup> Die Einwände gegen die Gerbungstheorie stammen ausschließlich von Lüppo-Cramer (Wiss. Arb. 44), der zwischen alleiniger Ursache und Nebenwirkung nicht zu unterscheiden vermochte. Er hat zunächst die Abneysche Angabe der veränderten Quellbarkeit "nicht wiedergefunden". Er hat solarisierte Schichten in Wasser von 37° getaucht und sie ebenso löslich gefunden, wie nicht solarisierte. Er hat endlich die Gerbung "widerlegt", indem er alle Plattenteile mit dem Fingernagel gleich verletzlich fand (dies und folgendes zitiert nach "Wiss. Arb.", Halle, 1902). Cramer hat ferner Solarisation an Collodplatten beobachtet, die er mittels Glycerin länger feucht erhielt. Er gibt selbst an, die Platten hätten einen unangenehmen Geruch gezeigt, und schiebt das auf Einwirkung von Brom auf das Glycerin. Glycerin ist aber, wie Abney in den Anfangszeiten der Photographie bereits gezeigt hat, ein "mechanischer" Verzögerer, der, wie alle Colloide, bereits in kleinen Mengen stark verzögert (Treatise, 9. Ed., 41, 1901); eine Oxydation dieses Glycerins mußte also die Viskosität stark beeinflussen. Neben diesem einen Versuch hat noch Herr Cramer die Silbermenge des solarisierten entwickelten Bildes gewichtsanalytisch bestimmt, während seine Vorgänger sich mit der üblichen photometrischen Vergleichung begnügt hatten. In allem andern hat Herr Cramer nicht einmal alles versucht, was Abney beschrieben hat; das hindert ihn aber nicht, gegen Precht geltend zu machen, dieser habe die ausführlichen Experimente Lüppo-Cramers nicht gekannt (Eders Jahrb. 1903, S. 460), was auch nicht nötig war. Man brauchte bei der Disziplinlosigkeit in der Ausführung und Verwertung dieser Versuche nicht auf sie einzugehen, wenn

Betrachten wir eine verschiedene Belichtungen zeigende Platte nach etwa 90 Sekunden bei gewöhnlicher, und nach etwa 5 Minuten bei verzögerter Entwicklung, so sehen wir die solarisierten Teile stark geschwärzt, undurchsichtig, obwohl das Bild auf der Rückseite noch nicht "durch" ist; dagegen sind die normal belichteten Teile

sie nicht in Eders Handb., 5. Aufl., III. 827, 833, eine Schätzung gefunden hätten, die durch ihre Sicherheit nicht begründet ist. Ich will das noch weiter belegen. Auf die Belichtungsmethode habe ich schon auf dem Berliner Kongreß hingewiesen. Die Platten wurden von der Vor- und Rückseite "mit einem brennenden Streichholz soweit belichtet, wie eine Vorprobe als zweckentsprechend erwiesen hatte" (Wiss. Arb. 36). Dieser inkonstanten Lichtquelle wird also sogar die Möglichkeit der Abmessung der Lichtmenge zugeschrieben. Ich hatte angegeben, daß durchgefärbte solarisierte Schichten beim Waschen den Farbstoff fester hielten als normale Teile. Den Solarisationsschleier, der beim Photometrieren bei der von mir angewandten Methode der Gegenschaltung der entsprechenden ungefärbten Plattenteile wegphotometriert wird, entfernt Cramer durch Oxydationsmittel; bei dieser barbarischen Behandlung ist es denn kein Wunder, wenn die ohnehin kleinen Unterschiede verschwinden. Man kann gegen meine Bestimmung, wie ich sehr gut weiß, gewisse optische Einwände machen, aber ich habe vorerst bei meinen Hilfsmitteln keine Möglichkeit, diese eventuellen Fehlerquellen auszuschalten. Herr Cramer hat diese Einwände natürlich nicht erhoben. Über die "Photobromidreaktion" werden wir uns in einer besonderen Abhandlung unterhalten. Daß Collodplatten vor dem Solarisieren ein sichtbares Bild zeigen können, hätte jeder Reproduktionsarbeiter Herrn Cramer erzählen können, und daß zwischen sichtbarer Färbung und Solarisation überhaupt keine feste Beziehung zu bestehen scheint, geht aus den vielen einander widersprechenden Angaben zuverlässiger Autoren hervor; die Publikation war also unnötig. Herr Cramer hat endlich Abneys Angabe über die Solarisation im Spektrum nicht bestätigt gefunden. Daß Georg Meyer unter Benutzung von Burbanks Angaben auf dieses verschiedene Verhalten eine Methode der Ultrarot-Photographie gegründet hat (Arch, wiss, Phot, II, 228) und daß Hans Lehmann darnach ultrarote Spektren der Alkalien aufgenommen hat, kümmert Herrn Cramer nicht. Trotzdem es nun nicht üblich ist, ohne zwingende Gründe Dinge zu publizieren, die man "nicht wiedergefunden" hat, ist Cramers Arbeit bei Eder, Handb. III. 834, zitiert mit der Bemerkung "empfiehlt daher eingehende Untersuchungen". Endlich müssen wir noch auf die Widerlegung der Abneyschen Oxydationstheorie der Solarisation hinweisen. Abneys Versuche sind keineswegs theoretisch einwandfrei; daß V. Schumann im Vakuum bei halb bindemittelfreien Schichten (es war ein Gelatineunterguß auf dem Glas unter der sonst bindemittelfreien Schicht) Solarisation fand, macht gegen die Oxydationstheorie bedenklich, wenn sie auch dadurch allein keineswegs fällt. Herr Cramer widerlegt aber, indem er Quecksilber auf die Gelatineschicht gießt und Solarisation findet. Damit ist wohl nach seiner Meinung der Sauerstoff ausgeschlossen. Wir berichtigen endlich noch die von Eder ins Handbuch übernommene falsche Angabe des Herrn Cramer, Abney habe seine Oxydationsreaktion auf bereits solarisierte Schichten angewandt. Bisweilen auf belichtete; oft hat er frische Schichten genommen (Eder, Handb. III. 833; Abney, Treatise, 9. Aufl., die mit den älteren aber übereinstimmt, S. 91). - Anm. v. Nov. 1903.

noch durchsichtig, aber auf der Rückseite deutlich sichtbar. Die Wirkung der Diffusionsbehinderung ist sehr deutlich und unleugbar, selbst wenn man behaupten will, an den solarisierten Stellen sei eben der Entwickler schon oberflächlich durch die Reduktion größerer Bromsilbermengen oxydiert worden; sobald man zu solchen Belichtungen übergeht, daß in den genannten Zeiten solarisierte und normale Plattenteile dieselbe Schwärzung erlangen, schaltet man diesen Einwand aus. Bestehen bleibt allerdings die nicht auszuschaltende Wahrscheinlichkeit, daß der Entwickler bei der Reduktion des solarisierten Stoffs eine andere Umwandlung erfahrt. als bei der Reduktion des normalen latenten Bildes. Manches deutet darauf hin, daß die Gerbung, die direkt nur die nächste Umgebung eines solarisierten Kornes betreffen kann, durch den Entwickler auf größere Gebiete übertragen wird. Darum sind die Färbungsversuche so schwierig. Am besten läßt sich die verschiedene Färbbarkeit der Gelatine zeigen, wenn man dem Färbebad (Anilinfarbstoff 1 %) ig) wenigstens 25% Aceton zusetzt. Man sieht dann sogar die größere Quellbarkeit normal belichteter Teile gegenüber unbelichteten und nicht bloß gegen solarisierte.1)

Unter dem Gesichtspunkt der Diffusionsbehinderung stellt sich der Vorgang bei der verzögerten Entwicklung folgendermaßen dar: Zunächst wird die Oberfläche reduziert, und zwar proportional den normal veränderten Bromsilbermengen. Es entsteht das normale Bild. Um zu den tiefer gelegenen Teilen zu dringen, braucht der Entwickler Zeit, und zwar um so mehr, je weiter die Solarisation vorgeschritten ist. Wenn nun auch an den weniger solarisierten Stellen weniger normal verändertes Bromsilber vorhanden ist, können sich diese doch mehr schwärzen als stärker solarisierte, weil der Entwickler besser zu ihnen dringen und früher zu wirken beginnen konnte. Das Bild ist dann solarisiert. Der Effekt hängt also nicht nur von der Diffusionsbehinderung allein, sondern auch von der Reduktionsgeschwindigkeit des Entwicklers ab; ein schnell wirkender Entwickler wird noch Zeit haben, zu reduzieren, bis er von den folgenden Bädern vernichtet wird, bei einem langsam arbeitenden ist die Zeit der Anfangswirkung erheblich gegenüber der durch das Entwicklerbad verminderten Diffusionszeit der Fixierbäder. normale Entwicklung solarisierter Schichten charakterisiert sich somit als einfache Oberflächenentwicklung der normal veränderten Teile.

<sup>1)</sup> Kirchner, Leipziger Inauguraldissertation 1903. — Zusatz v. Nov. 1903.

Daß das Bild oberflächlich liegt, bemerkt man beim Abschleisen auf der Polierscheibe, die von der Rückseite bis zur Solarisation auf der Schichtseite vorbelichtete, von der Vorderseite nachbelichtete Platte kann, wie zu erwarten, länger verzögert entwickelt werden, als die nur von der Oberfläche her belichtete. Man muß aber die normale Entwicklung mit jedem Entwickler ausführen können, wenn man an Stelle der verlangsamten Wirkung sein Eindringen in die Schicht erheblich erschwert: mit Formaldehydlösung 1:5 gegerbte solarisierte Platten sind normal entwickelbar. 1) Schwach Solarisation aufhebend wirken bekanntlich sehr kalte Entwickler und die neutrale Zone ist bei dem schlecht eindringenden Ferrooxalat nach der Solarisationsseite breiter, als bei organischen Entwicklern.

Auch bei den verzögernd wirkenden Entwicklern hat man einen diffusionshemmenden Einfluß in der schwefligen Säure, und Precht hat (l. c.) diese durch Acetonsulfit noch weiter erschwerte Diffusion ausdrücklich hervorgehoben. Das Acetonsulfit weist also hier einen Vorzug auf, doch kann dieselbe Wirkung erzielt werden, wenn man Aceton bei vergrößerter Pyrosulfitmenge dem fertigen Entwickler zusetzt. Ähnliche Dienste leistet Glycerin (Abney) oder der gleichfalls langsam in Gelatine eindringende Alkohol. Es ist übrigens ausdrücklich hervorzuheben, daß die verzögerte Entwicklung glatt nur auf trockene Platten gelingt, bei angeseuchteten aber stark modifiziert wird, wie es die Theorie ersordert.

Eine Wirkung der Diffusionsbehinderung tritt auch bei der Ederschen Oxydationsmethode deutlich hervor. Man kann es durch passende Wahl der Wirkungszeit des Dichromats dahin bringen, daß die schwach belichteten Teile bei der Entwicklung hell, die stark solarisierten ebenfalls hell, die mittleren Belichtungen aber dunkel kommen. Das darf wohl dahin gedeutet werden, daß die schwach belichteten Teile schnell, die stark solarisierten durch die gegerbte Gelatine vor der Oxydation geschützt aber langsamer umgewandelt werden, als die im Grenzgebiet der Solarisation liegenden Teile, und hier wie früher wird das Geschwindigkeitsverhältnis beider entgegengesetzter Wirkungen maßgebend sein. Die Platte läuft im Licht genau so an, wie sie im Entwickler reduziert wird. Ich hebe übrigens ausdrücklich hervor, daß bei der Normalentwicklung durch Oxydation die Gerbungstheorie kaum ausreichen dürfte, daß hier vielmehr die Umwandlung des Bromsilbers die Hauptrolle spielt

<sup>1)</sup> Durch Gerbung hat wohl früher Luther Solarisationsphänomene hervorgerusen.

und die Umwandlung solarisierter Teile langsamer erfolgt, als die normal veränderter. Das sieht man bei Kollodemulsionen, bei denen die Ausgleichung durch verzögerte Entwicklung vollständig versagt, wie mir auch Herr Dr. Hollerieth vom Dr. Albertschen Laboratorium in München mündlich bestätigt hat; man kann hier eine Diffusionsbehinderung nur in kleinerem Maße erwarten und andererseits hat man sofort die Verhältnisse, die die Trockenplatte darbietet, wenn sie über das mögliche Korrekturgebiet hinaus belichtet wurde.

Der Zweck meiner Untersuchung war nicht der, die vorstehend dargelegte Hypothese aufzustellen, sondern vielmehr, das Verfahren der verzögerten Entwicklung auf einige Probleme anzuwenden, deren Theorie an einem Prozeß geprüft werden sollte, der die Entwicklung bereits solarisierter Teile gegenüber der normalen Entwicklung auf ein zu vernachlässigendes Maß herabdrückte. Ich hatte früher gefunden, 1) daß in der Nähe der neutralen Zone intermittierende Belichtungen dieselbe und sogar erheblich größere Wirkung geben konnten, als gleich lange Expositionen ohne Unterbrechungen, d. h. die intermittierende Belichtung gab hellere - wir sind im Beginn der sichtbaren Solarisation — Bilder, als die kontinuierliche. Nach einer gewissen weiteren Belichtung wirkte aber die intermittierende Belichtung wie bei den normalen Expositionen wieder weniger. Ich glaubte dieses Verhalten durch die Annahme zweier übereinandergelagerter, einander entgegengesetzt wirkender Vorgänge erklären zu müssen, der normalen und der solarisierenden Veränderung. Bei beiden kommt für jeden Lichtstoß eine Anfangswirkung (photochemische Induktion) in Betracht; diese verursacht bei der Solarisation größere, bei den normalen Umwandlungen dagegen kleinere Schwärzung. Wenn nun im Solarisationsgebiet anfangs die intermittierend belichteten Teile heller sind, also stärker solarisiert erscheinen, so kommt diese scheinbare Wirkungserhöhung folgendermaßen zu stande: Der Fleck muß durch Unterbrechung der Lichtwirkung bei der Solarisation zwar dunkler werden, aber neben der solarisierenden Veränderung des AgBr läuft noch die normale anderer Teile her, und diese gibt ebenfalls kleineren Effekt, das ist aber kleinere Schwärzung, und wenn nun die größere Schwärzung verursachende Intermittenz der Solarisation ein kleineres Plus an Dichtigkeit hinzufügt, als das Minus an Schwärzung durch

<sup>1)</sup> Englisch, Habilitationsschrift. S. 38.

Intermittenz der normalen Veränderung, so ergibt sich als Differenz beider Wirkungen die beobachtete Erscheinung. Diese Deutung läßt sich durch verzögerte Entwicklung prüfen; der Helligkeitsunterschied muß noch größer werden. In der Tat tritt dies ein und stützt auf der anderen Seite die von Precht geteilte Ansicht, daß nur normal verändertes Bromsilber entwickelt werde. Es ist nun nicht auffällig, daß das der verzögerten Entwicklung zugängliche Gebiet fast genau mit dem der scheinbar größeren Wirkung intermittierender Belichtungen zusammenfällt; die Abweichungen, die bei einer Plattensorte in der Richtung der Vergrößerung, bei einer anderen in der der Verkleinerung des Korrekturbezirks liegen, sind unerheblich und bei der Kompliziertheit der Verhältnisse jedenfalls zu erwartén.

Gerade das Umgekehrte erhält man bei der teilweisen Fixierung. Hier werden ja um so größere Bromsilbermengen aus der Schicht herausgelöst, je weniger weit die Solarisation vorgeschritten ist; bei der intermittierenden Belichtung ist die Wirkung nur unwesentlich kleiner als bei der kontinuierlichen gewesen. Wendet man das Oxydationsverfahren an, so ergibt sich derselbe kleine Unterschied, was wieder darauf hinweist, daß hier die normale Veränderung am schnellsten zerstört wird.

Bei seinen Versuchen hatte Precht (l. c.) die Schwärzungsschwankung wieder gefunden, die ich früher veröffentlicht hatte, 1) und die auf die Möglichkeit verschiedener Gleichgewichtsbedingungen zwischen normaler Veränderung, solarisierender Umwandlung und Gelatine hindeuten. Eine plausible Erklärung ist für diese helleren und dunkleren Streifen noch nicht gefunden; die Gerbungstheorie reicht nicht aus, wenn man nicht zu der recht gezwungenen Annahme ähnlicher periodischer Erscheinungen greifen will, die Liesegang bei Reaktionen in Gallerten gefunden hat. Das müßte in unserem Fall heißen, daß um die Bromsilberkörner mehrere durch kleine Abstände getrennte Hüllen stärker und schwächer gegerbter Gelatine entstünden, die das Eindringen des Entwicklers verschieden erschwerten. Nun hat Precht bemerkt, daß die bei verzögerter Entwicklung entstehenden Streifen andere seien, als bei normaler Entwicklung. Ich kann das bestätigen und glaube auch den Grund dafür angeben zu können. Die bei der verzögerten Entwicklung

Digitized by Google

<sup>1)</sup> Englisch, Physikal. Zeitschr. 3. 1. 1901.

entstehenden Streifen lassen sich nämlich bei normaler äußerst schwer beobachten; sie liegen bei viel kleineren Expositionen als die von mir früher gefundenen Streifen und beweisen so den periodischen Verlauf der Veränderungen in einem Gebiet, das durchaus innerhalb der sog. neutralen Zone liegt. Diese Streifen liegen ganz an der Oberfläche der Schicht; sobald man weiter entwickelt, verschwinden sie oder bei reichlicheren, solarisierenden Belichtungen sieht man sie gewissermaßen wandern, der vorher hellere Streifen wird dunkler, der dunklere heller, je nachdem eben aus der Tiefe der Schicht Silber hinzukommt. Sehr bald verschwinden sie aber vollständig. Die von mir beobachteten, stärker solarisierenden Belichtungen entsprechenden Streifen waren aber nicht reine Oberflächenstreisen, sondern entstanden aus den Schichten, welche während der halben Minute der Entwicklung reduziert werden konnten, sie stellten also ein Integral aller der mit verschiedener Tiefe der Schicht verschiedenen Gleichgewichtszustände dar. Daraus erklärt sich ihre Erhaltung über weite Belichtungsbezirke, da die Weiterbelichtung zwar im ganzen weitere Solarisation hervorruft, aber das einmal erreichte Gleichgewicht nicht mehr zu stören scheint, und ihre Erhaltung während der bei starken Solarisationen nötigen langen Entwicklungszeit, bei denen entwickelt wird, bis deutliche Schwärzung vorhanden war. Dabei muß die Entwicklerwirkung etwa ebenso tief gehen, wie bei größeren Schwärzungen bei schwacher Solarisation. Die Versuche mit Oxydationsmitteln erweisen dieselben Streifen, wie sie bei normaler Entwicklung entstehen, und zwar waren sie in der Helligkeitsverteilung den entwickelten entgegengesetzt; die bei direkter Entwicklung helleren Streifen werden nach der Anwendung von Dichromat die dunkleren, die zuvor dunklen werden zu den helleren, dasselbe Verhalten habe ich bereits früher für die teilweise Fixierung nachgewiesen. bei schwacher Solarisation entstehenden und durch verzögerte Entwicklung nachweisbaren Streifen konnte ich nur zufällig bei der Behandlung mit Dichromat erhalten und mit Thiosulfat überhaupt nicht. Das ist zu grobes Reaktionsgeschütz für diese Feinheiten.

Die Versuche zeigen also eine Periodizität der photochemischen Wirkung schon, ehe Solarisation bei der gewöhnlichen Entwicklung in die Erscheinung tritt.

(Eingegangen am 1. Juni 1903.)

## Über das photochemische Verhalten von bindemitteifreiem Halogensiiber 1.1)

Von Karl Schaum und Wilhelm Braun.

Die außerordentlich zahlreichen Versuche physikalischer und chemischer Natur, welche zur Aufklärung der photographischen Prozesse an Gelatine- und Kollodiumplatten angestellt worden sind, haben zu keinen einheitlichen Resultaten geführt, was ohne Frage zum großen Teil auf die schwer zu ergründende Art der Mitwirkung des Bindemittels zurückzuführen ist. Es schien uns daher wünschenswert, an bindemittelfreien Schichten, wie sie z. B. Luther<sup>2</sup>) zur Untersuchung der Gesetze für umkehrbare photochemische Prozesse verwendet hat, die verschiedenen photographischen Vorgänge zu studieren. Die Resultate unserer Untersuchungen sollen in folgendem kurz beschrieben werden; wenn dabei eine Wiederholung älterer Versuche vorkommt, so ist das mit Rücksicht auf die zahlreichen Widersprüche und Unklarheiten in der photographischen Literatur wohl nicht überflüssig.

Die Herstellung der Platten geschah ungefähr nach Luthers Vorschrift; sorgfältig gereinigte Mattscheiben 2:9 cm wurden in einer großen Schale mit Spiegelglasboden ausnivelliert, die Schale mit einer Lösung von 2,5 g Ammoniumbromid in 500 cm³ destilliertem Wasser gefüllt und langsam unter sehr vorsichtigem Umrühren mit 3 g Silbernitrat in 50 cm<sup>3</sup> destilliertem Wasser versetzt. Die Sedimentation ist nach zwei Tagen vollendet; vor dem Auswaschen läßt man die Schicht am besten erst trocknen, weil sie dann durch das Waschwasser nicht so leicht gelockert wird. Zum Auswaschen wird mehrmals destilliertes Wasser vorsichtig aufgegossen und langsam abgehebert. Nach dem Trocknen haftet dann das Bromsilber in Form einer glatten, zusammenhängenden Schicht recht gut auf dem Mattglas.

Das Verhalten bindemittelfreien Bromsilbers gegen Entwickler bedarf einer kurzen Besprechung.

Andresen<sup>3</sup>) und Lüppo-Cramer<sup>4</sup>) behaupten, daß belichtetes

<sup>1)</sup> Zum Teil vorgetragen auf dem V. Internationalen Kongreß für angewandte Chemie zu Berlin, Juni 1903.

<sup>2)</sup> Zeitschr. f. phys. Chem. Bd. 30. S. 628. 1899.

<sup>3)</sup> Eders Jahrbuch 1899. S. 143.

<sup>4)</sup> Phot. Korr. 1901. S. 222, 353, 415 u. a.

und unbelichtetes bindemittelfreies Bromsilber gleich schnell reduziert würden. Andresen fand die während 20 Minuten von einer bestimmten Entwicklermenge reduzierte Bromsilberquantität unabhängig ob das Bromsilber Lampenlicht oder Dunkelkammerbeleuchtung ausgesetzt war. Sollten sich bei solch langer Entwicklungsdauer auch die Unterschiede verwischen, so beweist das Resultat keineswegs, daß nicht bei kurzer, geeigneter Entwicklung sehr wohl ein Unterschied in der Reduktionsgeschwindigkeit zwischen belichtetem und unbelichtetem Bromsilber bestehen kann. in Wirklichkeit ein solcher vorhanden ist, beweisen die Versuche von Schumann<sup>1</sup>) und besonders von Luther, welche auf bindemittelfreien Bromsilberschichten sehr wohl Lichteindrücke hervorzurufen vermochten. Trotz dieser einwandfreien Versuche hält Lüppo-Cramer<sup>2</sup>) es für auffallend, "daß bei den meisten Arbeiten über das latente Bild immer als selbstverständlich vorausgesetzt wurde, daß unbelichtetes Bromsilber an sich schwerer reduzierbar sein müßte . . . " und gibt häufig an, "daß reines Bromsilber auch ohne Zutritt von Licht durch Entwicklerlösung sofort reduziert wird". Wie Lüppo-Cramer bei Besprechung der Lutherschen Ergebnisse, 3) welche seiner Ansicht nach "im besten Falle nur die Konstitution des latenten und sichtbaren Bildes bei bindemittelfreien Schichten eventuell beweisen könnten", an den "Fundamentalversuch" erinnern kann, der beweist, "daß das ausgefällte (bindemittelfreie) Bromsilber ja mit Leichtigkeit ohne vorherigen Lichtzutritt reduziert wird", erscheint uns völlig unverständlich. Jener "Fundamentalversuch" besteht in einem "in wenigen Minuten anzustellenden Reagenzrohrversuch", dessen Wiederholung dem einen von uns in einer früheren Diskussion zur Belehrung empfohlen wurde. 4)

Wir haben diesen Rat befolgt, den Versuch allerdings etwas exakter gestaltet. Das Ergebnis war, daß auch auf unseren Bromsilberschichten — welche mit Bromsalzüberschuß aus konzentrierterer neutraler Lösung entstanden waren (Luther hatte viel verdünntere Lösungen mit Bromwasserstoffüberschuß gefällt) — Lichteindrücke sich mit Leichtigkeit entwickeln lassen. Verwendet man die Entwickler in der für Gelatineplatten üblichen Konzentration, so tritt bei vielen, wie bei Eisenoxalat und Edinol, fast momentan völlige

<sup>1)</sup> Ann. d. Phys. Bd. (4) 5. S. 349. 1901.

<sup>2)</sup> Wissenschaftliche Arbeiten auf dem Gebiete der Photographie. Halle 1902. S. 10.

<sup>3)</sup> Phot. Korr. 1901. S. 352.

<sup>4)</sup> Phot. Korr. 1901. S. 415.

Schwärzung ein; weniger rasch erfolgt die völlige Reduktion bei Adurol, Hydrochinon und dem Belitskischen Entwickler, am langsamsten wirkt Metol. Will man gute Gradation bei Schleierfreiheit erzielen, so setzt man den letztgenannten Entwicklern ein halbes Volum Wasser zu. Die Behauptungen Andresens und Lüppo-Cramers, daß gefälltes, unbelichtetes Bromsilber genau so leicht reduziert werde, als belichtetes, gehören also, um mit Lüppo-Cramer zu reden, 1) zu den "Fundamental-Irrtümern", trotz Lüppo-Cramers "Fundamentalversuch" im Reagenzglas.

Auf Grund dieser irrtümlichen Auffassung ist nun Lüppo-Cramer zu der Überzeugung gelangt, "daß zwischen ausgesälltem und emulsifiziertem Bromsilber Unterschiede bestehen, die nicht quantitative, sondern absolute sind".2) "Man könnte also mit Recht sagen, daß die leichte Reduktionsfähigkeit durch Entwicklerlösungen eine normale Eigenschaft des Bromsilbers ist, und daß erst die Emulsifikation ein Bromsilber erzeugt, welches an sich schwerer reduzierbar ist, aber in die ihm ursprüngliche Form durch die Belichtung zurückverwandelt wird".3) Lüppo-Cramer konstruiert also zwischen gefälltem und emulsioniertem Bromsilber eine Modifikationsverschiedenheit; von verschiedenen Modifikationen des in den vorliegenden Fällen immer amorphen Bromsilbers zu sprechen. ist mehr als gewagt. Verschiedene amorphe Modifikationen wären nur möglich, wenn es isomere (polymere) Bromsilberarten gäbe; ein bestimmtes chemisches Individuum kann nur eine amorphe Form haben, da ein amorpher Körper eine Flüssigkeit mit großer innerer Reibung darstellt, und von einem Individuum nur eine flüssige Form existieren kann. Die verschiedenen Modifikationen von Stas unterscheiden sich offenbar durch den Grad der Verteilung und durch den Gehalt an fremden Substanzen, mit denen das Bromsilber feste Lösungen bildet. Lüppo-Cramer trägt kein Bedenken, zahlreiche Erscheinungen auf die Annahme der Bildung verschiedener Modifikationen zurückzuführen, "da wir . . . so enorme Unterschiede in den Modifikationen des Bromsilbers nachweisen können und weiter annehmen müssen, daß es auf die Annahme von ein paar Sorten mehr oder weniger garnicht ankommt."4)

<sup>1)</sup> Phot. Korr. 1903. S. 28. Die Auffassung der Gelatine als chemischer Sensibilisator ist nach Lüppo-Cramer ein solcher Fundamentalirrtum.

<sup>2)</sup> Phot. Korr. 1901. S. 353.

<sup>3)</sup> Wissensch. Arb. S. 10.

<sup>4)</sup> Phot. Korr. 1901. S. 163.

Aus dem Gesagten folgt das Nichtvorhandensein der "enormen Unterschiede in den Modifikationen des Bromsilbers" für den wichtigsten Streitfall. Es soll nun gezeigt werden, daß an der langsamen Reduktion des Bromsilbers in Emulsionsschichten im Vergleich zu derjenigen des bindemittelfreien, wesentlich die Gelatine schuld ist.

Die Wirkung des Bindemittels, speziell der Gelatine beim Entwicklungsvorgang ist von Abney¹) auf eine mechanische Verzögerung der Hervorrufung zurückgeführt worden. Lüppo-Cramer dagegen sagt: "Daß die bloße Umhüllung des Bromsilberkorns durch den Bildträger nicht die Ursache ist, daß nicht auch normales, emulsioniertes Bromsilber ohne Lichtzutritt reduziert wird, geht aus dem Vergleichsversuch hervor: suspendiert man das ausgefällte Bromsilber in Gelatinelösung, so erfolgt in kürzester Zeit eine ebenso gründliche Reduktion des Bromsilbers durch Entwicklerlösungen."²) Diese Angabe ist unrichtig, wie ältere Versuche³) von Eder und Thót, Székely, Fabre, und unsere im folgenden beschriebenen Versuche zeigen:

Gefälltes Bromsilber wurde in Gelatinelösung suspendiert; die mit dieser Emulsion gegossenen Platten ließen sich nach Belichtung mit konzentrierten Entwicklern glasklar hervorrufen.

Aus Emulsionen (z. B. aus gereifter Schleußner-Emulsion) ausgewaschenes gereiftes Bromsilber ließen wir nach Entfernung jeglicher Spur des organischen Bindemittels auf Mattglas sedimentieren. Dieses Bromsilber wird noch weit schneller, als das frisch gefällte, reduziert; jedoch ist eine Bildentwicklung auch auf solchem Bromsilber bei Anwendung von Metolentwickler plus 1 Volum Wasser bei kurzer Einwirkungsdauer möglich. Nach dem Wieder-Emulsionieren dieses Bromsilbers mit Gelatine kann ein Lichteindruck recht gut auch mit starken Entwicklern hervorgerusen werden.

Schon ein bloßer Überzug von Gelatine über eine sedimentierte Bromsilberschicht verlangsamt die Entwicklung erheblich.

Durch diese Versuche ist ein neuer Beweis dafür erbracht worden, daß die Gelatine mechanisch in der von Abney angegebenen Weise die Entwicklung verzögert. Wenn nun aber noch — abgesehen von Reifungsunterschieden — Differenzen im Verhalten direkt durch Fällen in Gelatine hergestellten Bromsilbers und des erst nach dem Fällen in Gelatine suspendierten Bromsilbers bestehen, welche sich

<sup>1)</sup> Treatise on Photogr. 5. Ed. 1893. S. 41. Eders Jahrb. 1898. S. 420.

<sup>2)</sup> Phot. Korr. 1901. S. 222.

<sup>3)</sup> Eders Handbuch Bd. III. S. 28 f. 1902.

vornehmlich in einer schnelleren Reduktionsgeschwindigkeit des letzteren außern, so beruht dies darauf, daß nach Quincke 1) Lösungen zwischen Bromsilber und Gelatine, sog. Bromsilberleim, von ziemlich komplizierten Eigenschaften gebildet werden. Solche Lösungen bilden sich selbstverständlich bei der Emulsionsbereitung in höherem Grade, als beim Suspendieren des Bromsilbers in Gelatine; das unbelichtete Bromsilber in diesen Lösungen muß weniger leicht reduzierbar sein, als das nur durch einen Gelatineüberzug geschützte; denn eine Lösung aus Bromsilber und Gelatine hat einen niedrigeren Bromdruck als reines Bromsilber. Die Bildung und die Eigenschaften solcher Lösungen dürsten wohl imstande sein, auch zahlreiche andere Erscheinungen, wie die großen Verschiedenheiten zwischen Gelatine- und Kollodiumemulsionen, zu erklären.

Die Empfindlichkeit des bindemittelfreien Bromsilbers und ihre Abhängigkeit von dem Fällungsbromid soll in einer späteren Abhandlung geschildert werden.

Die Erscheinung der Reifung wird meist auf eine Kornvergrößerung und auf eine Mitwirkung der Gelatine (geringe Reduktion des Bromsilbers, oder nach Quincke: Flockung trüber Lösungen) zurückgeführt. Wir fanden, daß auch unsere bindemittelfreien Schichten Reifungserscheinungen zeigen, wenn sie in feuchtem oder trocknem Zustand auf 65° erhitzt werden. Nach 70 Minuten erhielten wir eine Zunahme der Empfindlichkeit von 50 Scheiner auf 90; nach fünsstündigem Erhitzen auf 650 trat im Entwickler sofort Schleierbildung auf. Auch beim Erhitzen unter Wasser tritt eine - aber nicht so erhebliche - Empfindlichkeitssteigerung ein. Während die Gradation bei ungereiften Schichten eine sehr schlechte ist, erwies sich dieselbe bei gereisten Schichten als eine recht gute. Messungen haben wir vorläufig noch nicht angestellt.

Die Erscheinung der Solarisation wird ebenfalls vielfach einer Mitwirkung des Bindemittels (Gerbung) zugeschrieben. Wenn eine solche auch vielleicht bei Gelatineplatten nicht nebensächlich ist, so muß der eigentliche Solarisationsprozeß doch in einer eigenartigen Änderung des Bromsilbers selbst seine Ursache haben, da unsere Schichten sehr deutlich solarisieren, was auch von Daguerreotyp-Platten angegeben wird. Luther hatte eine solche bei seinen Schichten nicht beobachtet. Unsere solarisierten Schichten

<sup>1)</sup> Ann. der Phys. (4) 11. S. 1100. 1903.

verhalten sich solarisierten Trockenplatten völlig analog; Baden in Ammoniumpersulfatlösung (5°/0 ig, 22-stündige Einwirkung) hebt die Solarisation völlig auf, so daß die am längsten belichteten Streifen beim Entwickeln auch die kräftigste Schwärzung geben.

Lüppo-Cramer 1) sagt bei seinen Versuchen über Aufhebung der Solarisation durch Persulfat: "Dies hatte schon Schaum beobachtet; doch scheint diesem Autor der interessantere Teil des Phänomens, daß das Photobromid dabei unverändert bleibt, entgangen zu sein." Kurz darauf gibt er an, daß bei 48-stündiger Einwirkung 10% iger Persulfatlösung die Farbänderung "ein wenig" schwächer werde, scheint dies aber nicht auf Zerstörung des Photobromids zurückzuführen, da er im nächsten Abschnitt sagt, daß das Photobromid durch Wasserstoffsuperoxyd und Persulfat anscheinend ebensowenig verändert wird wie durch entsprechend verdünntes Bromwasser und Salpetersäure. Die Angabe, daß das Photobromid unverändert bleibe, ist aber, wie unsere Versuche zeigten, keineswegs richtig; wie weit es zerstört wird, hängt lediglich von Temperatur, Konzentration und Einwirkungsdauer des Persulfats ab. Es wäre höchst merkwürdig, wenn ein Körper mit so hohem Oxydationspotential das Photobromid nicht angreisen sollte; dann müßte dessen Natur eine ganz andere sein, als man annimmt, was mit den Versuchen Luthers unvereinbar wäre. Das Ausbleiben einer Reaktion wird oft an Stelle geringer Reaktionsgeschwindigkeit aus nicht exakten Versuchen gesolgert - ein Fehler, der schon manchesmal, auch in der Photographie, erhebliche Trugschlüsse zur Folge hatte. Im vorliegenden Fall kann man sich leicht von der Zerstörbarkeit des Photobromids durch Persulfat überzeugen, sowohl an Trockenplatten, wie auch an bindemittelfreiem gefälltem oder aus Emulsionen ausgewaschenem Bromsilber. Bei genügend langer Einwirkungsdauer wird letzteres selbst nach vorhergehender tagelanger Belichtung in der Sonne wieder völlig entfärbt; suspendiert man das regenerierte Bromsilber in Gelatine, so lassen sich auf Platten, die mit dieser Emulsion gegossen wurden, Lichteindrücke klar und scharf entwickeln.

Die Einwirkung von Röntgenstrahlen auf bindemittelfreies Bromsilber erscheint in gewisser Hinsicht bemerkenswert. Das bindemittelfreie Bromsilber wird nach unseren Versuchen nicht nur auf Glas, sondern auch auf metallischer Unterlage (Platinblech) durch

<sup>1)</sup> Phot. Korr. 1902. S. 645.

Röntgenstrahlen entwicklungsfähig gemacht; die Röntgenstrahlen bringen demnach schon an und für sich — also nicht etwa lediglich durch eine Fluorescenzerregung der Unterlage oder des Bindemittels, wie bisweilen angenommen wurde<sup>1</sup>) — eine Veränderung des Bromsilbers hervor. Nach 80 Minuten langer Einwirkung der Röntgenstrahlen auf bindemittelfreies Bromsilber konnten wir Solarisation feststellen, welche an Trockenplatten von Fr. Hausmann<sup>2</sup>) nicht beobachtet worden war.

(Eingegangen am 17. August 1903.)

### Nachtrag.

### Von Karl Schaum.

In seinen letzten Abhandlungen<sup>3</sup>, gibt Luppo-Cramer zu, daß entgegen der früher von ihm geäußerten Anschauung doch auch das aus wässerigen Lösungen bei Bromsalzüberschuß ausgefällte Bromsilber unter gewissen Vorsichtsmaßregeln der photographischen Reaktion zugänglich sei. So erfreulich mir auf der einen Seite die Tatsache ist, daß Lüppo-Cramer sich endlich von der Unhaltbarkeit der Annahme eines prinzipiellen Unterschieds zwischen gefälltem und in Gelatinelösung gebildetem Bromsilber und von der Unrichtigkeit seines Fundamentalversuches im Reagenzrohr überzeugt hat, so bedauere ich andererseits aufs tiefste, daß er sowohl Luthers wie auch unsere Versuche weder für beweiskräftig noch für erwähnenswert halt, sondern seine Meinungsänderung lediglich durch eigene neue Versuche, die aber garnichts Neues bringen, motiviert, von denen nun wohl nicht mehr gilt, was er früher über solche Untersuchungen sagte<sup>4</sup>), nämlich, daß "alle Bestimmungen an bindemittelfreien Haloiden von gar keiner Bedeutung für die Theorie photographischer Prozesse" sind. Zu seinen Versuchen ist Lüppo-Cramer durch meinen Vortrag auf dem Berliner Internationalen Kongreß angeregt worden; ich habe dort aber keineswegs — wie Lüppo-Cramer behauptet - Andresens Befunde "bezweifelt",

<sup>1)</sup> Vergl. Eders Handbuch Bd. III. S. 69. 1902.

<sup>2)</sup> Fortschr. a. d. Geb. d. Röntgenstr. 5. S. 89, 1901. Beibl. z. d. Ann. d. Phys. 1903, S. 359.

<sup>3)</sup> Phot. Korr. 1903. S. 670, 710.

<sup>4)</sup> Phot. Korr. 1901. S. 353.

sondern auf Grund der Lutherschen und unserer Untersuchungen¹) schlagend nachgewiesen, daß jene früheren Ansichten Lüppo-Cramers irrig sind; daran vermochten auch die Einwände Lüppo-Cramers und Andresens in der Diskussion nichts zu ändern. Wenn Lüppo-Cramer unsere Versuche für wertlos hielt, hätte er sie wenigstens erwähnen können; dann teilten wir doch das weniger schmerzliche Schicksal Eders, dessen von Lüppo-Cramer zitierten Untersuchungen über die Entwicklungsfähigkeit gefällten und dann in Gelatine suspendierten Bromsilbers²) für Lüppo-Cramer ebenfalls keine Beweiskraft hatten, bis seine neueren analogen Versuche — welche auch im Gegensatz zu seinen früheren Resultaten stehen — ihn "ganz wider Erwarten" zu dem gleichen Ergebnis führten, wie Eder.

Marburg a. L., Physikalisches Institut.

(Eingegangen am 15. Dezember 1903.)

# Über die Einwirkung von einigen Metallen auf eine photographische Platte.

Vorläufige Mitteilung<sup>3</sup>) von A. Bogojawlensky.

(Mit 2 Abbildungen.)

Bei der Entwickelung einer photographischen Platte fiel ein über die ganze Platte sich hinziehender dunkler Streisen auf. Zunächst wurde die Kasette einer genauen Prüfung unterworfen; sie erwies sich jedoch als vollkommen lichtdicht. Nur auf der Innenfläche des Kassettenschiebers, der aus Aluminiumblech verfertigt ist, war ein Kratzer zu bemerken, der augenscheinlich durch Reibung des Kasettenschiebers an einer kleinen eisernen Schraube entstanden war. Die Lage, wie die Größenverhältnisse des Kratzers



<sup>1)</sup> Dieselben waren damals bereits in den Marburger Sitzungsberichten vom 13. Mai 1903 veröffentlicht.

<sup>2)</sup> Vergl. Eders Handbuch Bd. III. S. 29. 1902.

<sup>3)</sup> Vortrag, gehalten in der Sitzung der Naturforscher-Gesellschaft der Universität Jurjew (Dorpat) vom 19. April 1903.

entsprachen genau denjenigen des dunklen Streifens auf der Platte. Daher erschien es möglich, eine Erklärung für die Entstehung des dunklen Streifens in der Einwirkung des metallischen Aluminiums auf die empfindliche Platte zu finden.

Um diese Einwirkung 1) näher zu untersuchen, wurde eine Reihe von Versuchen angestellt, und zwar nicht nur mit Aluminium, sondern auch mit andern Metallen. Diese Versuche beweisen, daß einige Metalle in einem solchen Grade auf die empfindliche Platte wirken, daß sie zur Verfertigung von Kassetten und vielleicht auch andern photographischen Artikeln nicht verwandt werden dürfen.

Angestellt wurden die Versuche, wie folgt. In eine hölzerne Kassette wurde eine empfindliche Platte 9 x 12 (Aktien-Ges, für Anilin-Fabr.) gelegt und über dieselbe in einem Abstande von 1-2 mm eine ebenso große Metallplatte. Darauf wurde die Kassette geschlossen und 1-4 Tage in der Dunkelkammer gehalten. Wurde eine solche Platte entwickelt, so erhielt man jedes Mal ein mehr oder weniger gleichmäßig dunkles Negativ; genau so, als ob die empfindliche Platte zerstreutem Licht ausgesetzt gewesen wäre. Die Dauer der Exposition muß je nach der Natur des Metalls und der Beschaffenheit seiner Oberfläche variiert werden. Streifen, Kratzer und Gravierungen, die unmittelbar vor der Exposition gemacht werden, wirken schneller und treten auf dem dunklen Negativ deutlicher hervor. Nicht ausgeschlossen ist, daß hier auch die Reinheit der Oberfläche des Metalls, die Trockenheit der Luft und andere Umstände mitwirken. Die Wirkung einiger Metalle wird nicht einmal durch ein zwischen Metall und empfindliche Platte gelegtes Papier vollständig aufgehoben. Werden auf einem solchen Papier mit Bleistift oder Tinte (Fe-haltig) Aufschriften gemacht, so wird die Wirkung des Metalls durch die beschriebenen Stellen derart geschwächt, daß man auf dem dunklen Grunde des Negativs eine deutlich sichtbare helle Schrift erhält. Die folgenden Positive zeigen deutlich die Einwirkung von Aluminium und Zinn auf eine empfindliche Platte.

- 1. Al-Platte mit Aufschrift und Strichen, die mit einem eisernen Instrument gemacht sind.
- 2. Sn-Platte, halb verdeckt durch Papier; auf letzterem eine Aufschrift mit Tinte.

<sup>1)</sup> W. J. Russels Abhandlung war mir bei den ersten Versuchen noch nicht bekannt.

Aufschriften, die auf einer Metallplatte vermittels Stäbchen aus verschiedenen Metallen gemacht werden, treten auf dem Negativ mit verschiedenener Intensität hervor, was aller Wahrscheinlichkeit nach durch die verschiedene Härte der Metallstäbchen zu erklären ist.

Nach der Intensität der Wirkung läßt sich unter den einzelnen Metallen folgende Reihenfolge aufstellen: Mg, Al, Sn, Zn. Ein Blatt

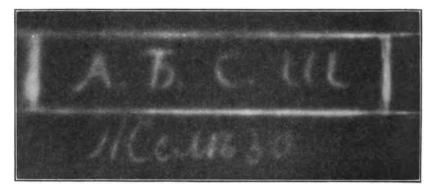


Fig. 1.

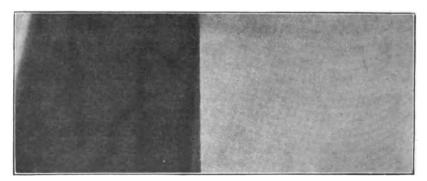


Fig. 2.

Papier, sogar eine Glasplatte, sind nicht imstande, die Wirkung dieser Metalle aufzuheben. Frische Kratzer treten bei Mg und Al schärfer hervor; bei Zn, Sn, Pb, heben sie sich wenig vom Grundton ab. Bei Fe, Tl, Co, Ni, Cd, Ag Pt, ließ sich bei der angewandten Expositionszeit keine Wirkung wahrnehmen. Außerdem wurde bemerkt, daß nicht nur die Metalle, sondern auch ihre Verbindungen (Salze, Oxyde u. s. w.) auf eine photographische Platte wirken. So war auf einem Kodak-Films-Negative das auf dem schwarzen, das Film einhüllenden Umschlage befindliche Zeichen deutlich zu

sehen. Diese Beobachtungen stimmen mit W. J. Russells Versuchen, 1) der die Einwirkung von Metallen und anderen Stoffen auf photographische Platten untersuchte, vollständig überein. Leider hat Russel nicht bestimmt genug die praktische Bedeutung dieser Versuche betont, weshalb sie in der Praxis unbeachtet blieben. Die Resultate einiger von meinen Versuchen wurden vor kurzem der Firma Zeiss mitgeteilt, welche ihrerseits die Einwirkung der metallischen Teile von Kassetten auf photographische Platten durch eine Reihe von Versuchen bestätigte. Es ist zu erwarten, daß künftig nur solche Kassetten und Apparate in den Handel gebracht werden, bei welchen diese schädliche Einwirkung der metallischen Teile auf die Platten — was gewiß oft die Ursache vieler Mißerfolge bei photographischen Arbeiten gewesen ist — vollkommen beseitigt ist.

Die Ursache einer solchen Einwirkung der Metalle sieht Russell in der Entstehung von Wasserstoffsuperoxyd<sup>2</sup>). In dieser Richtung sind schon viele Versuche angestellt worden, doch kann die Frage noch nicht als endgiltig entschieden betrachtet werden. Es ist möglich, daß man es hier mit der Radioaktivität der Metalle zu tun hat, für deren Existenz schon mehrere Facta sprechen.

Jurjew (Dorpat), X. 1903.

(Eingegangen am 26. Oktober 1903.)

#### Referate.

#### Physiologische Optik.

E. v. Oppolzer. Grundzüge einer Farbentheorie. Zeitschr. f. Psych. u. Phys. d. Sinnesorg. 29. Bd. S. 183, 1902.)

Die Theorie weicht von den bisherigen darin ab, daß sie die Erscheinungen mehr von der subjektiven Seite aus anfaßt, während sich die Theorie der Gegenfarben sowohl wie die der Dreikomponenten mit den mutmaßlichen physiologischen Vorgängen beschäftigt. Am ehesten läßt sie sich noch mit der letzteren vergleichen, insofern auch hier die Farben aus der Verschmelzung mindestens zweier, im allgemeinen aber dreier Elemente zustande kommen sollen. Bei Helmholtz aber sind

<sup>1)</sup> Phot. News 1897. S. 457 u. 503.

<sup>2)</sup> Eders Jahrbuch für Photographie 1900. S. 338.

die Elementarerregungen proportional der Lichtintensität und haben rein physiologische Bedeutung; bei Oppolzer sind die Elemente Empfindungen mit psychischer Bedeutung und folgen der Fechnerschen psychophysischen Grundformel. Elementarempfindung ist nach Verf. eine Empfindung, welche auf die Erregung einer einzelnen Opticusfaser hin im Bewußtsein rege wird. Jede solche Elementarempfindung könne für sich allein nur farblose Eindrücke erzeugen; die Empfindung der Farbe entstehe erst durch Verschmelzung dreier farbloser Empfindungen, und zwar durch eine Verschmelzung, welche eine psychische Trennung ausschließt. — Verf. glaubt, daß drei Elementarempfindungen genügend seien zur Produktion unseres Farbensystems, und daß sich alle Farbenwahrnehmung zurückführen lasse auf die verschiedenen Stärkenverhältnisse, mit denen die Elementarempfindungen ins Bewußtsein treten. "Die Farbe verdankt ihre Entstehung nach dieser Auffassung einer inneren Gegensätzlichkeit, die je stärker entwickelt eine stärkere Sättigung und aufgehoben die Weißempfindung nach sich zieht." bezw. dessen Abstufung wird also gesehen, wenn entweder nur eine Elementarempfindung zustande kommt oder wenn sich die Stärken der drei Elementarempfindungen (die "Elementarhelligkeiten") wie I:I:1 Der größte Sättigungsgrad wird erreicht, wenn sie sich (bei Trichromaten) wie 1:2:3 verhalten (bei Dichromaten wie 1:2); "dann ist nämlich die Bedingung der größten Gegensätzlichkeit unter den Elementarempfindungen erfüllt".

Vers. erinnert selbst an die Berührungspunkte, die seine Farbentheorie mit der Goetheschen Lehre hat, indem er hervorhebt, daß seine Theorie der inneren Beobachtung gerecht werde; man verstehe danach, daß die Farbe von spezisischen Wirkungen begleitet ist, "die sich unmittelbar an das Sittliche anschließen", nach Goethes Ausdruck. "Gewisse Farben stimmen regsam, lebhaft, strebend, andere ruhig. Voll und ganz rein wirkt nur die Weißerregung, wo nach Vers. Theorie keine Differenz der Elementarempsindungen empfunden wird, wo eben die drei Empsindungsstärken der Elemente oder die Elementarhelligkeiten untereinander gleich werden. Vom Standpunkt der inneren Anschauung ist also die farblose Weißempsindung die einheitlichste, und dies erklärt auch, weshalb Goethe sich der Newtonschen Auffassung, daß das weiße Licht aus den Farben zusammengesetzt sei, nicht anschließen kann; es widerstrebt eben der Empsindung."

Das Phänomen der Farbe wird dadurch analog dem akustischen der Klangsarbe. Beide kommen zustande dank dem Austreten mehrerer Elementarempsindungen: Grundton und Obertöne erregen isolierte Nervenfasern, und die subjektive Verschmelzung dieser an und für sich sarblosen Töne gibt den Anlaß zu der einheitlichen, aber gefärbten Tonempsindung. Vers. glaubt, daß sich seine Theorie, bezw. das sie ausmachende "Prinzip der komplexen Zusammensetzung dissernter Elementarempsindungen" überhaupt auf alle Sinnesgebiete übertragen lasse.

Verf. macht sich auch daran, physiologische Grundlagen für seine Theorie aufzusuchen. Jede differente Elementarempfindung bedarf zu ihrer Entstehung der isolierten Leitung der Erregung in einer einzelnen Opticusfaser. An benachbarten farbenperzipierenden Stellen der Netzhaut, vor allem also in der Fovea centralis, müssen demgemäß drei lichtempfindliche Elemente vorhanden sein, welche auf denselben (farbigen) Lichtreiz in verschiedener Stärke reagieren und deren Erregungen in drei benachbarten Optikusfasern getrennt fortgeleitet werden. Endorgane können nun bekanntlich nur die Zapfenzellen in Betracht kommen, weil Stäbchen in der Fovea fehlen und die Farbenempfindung abnimmt, je mehr peripherwärts die Stäbchen überwiegen. sucht darum nach einer chromatischen Differenz zwischen benachbarten Zapfen und findet sie sehr leicht für den Hahn und die Taube in den verschieden gefärbten Kügelchen, welche das Innenglied der Zapfen (bei Vögeln und Reptilien) anfüllen (neben farblosen Kugeln kommen rubinrote, orange, gelbbraune, gelbe, grüne, blaßblaue vor; die roten, gelben und grünen Töne herrschen vor). Verf. deutet sie ohne Bedenken als Lichtfilter. — Beim Menschen und den meisten Säugern überhaupt fehlen diese Kugeln; die Zapfen sind vollkommen farblos; doch sind die Zapfenaußenglieder zusammengesetzt aus Plättchen, welche übereinander geschichtet sind und deren Dicke von 4,5-6,0 µ variieren soll. Das bringt Verf. in Verbindung mit den Wellenlängen des sichtbaren Spektrums, welche sich etwa in denselben Grenzen halten, und er folgert aus der Theorie der einfachen dünnen Plättchen, "daß ein solcher Plattensatz geradezu wie ein ideal vollkommenes Strahlenfilter wirkt".

Die eine Forderung, daß die Endorgane für die verschiedenen Strahlen verschieden empfindlich sein müßten, wäre also vielleicht erfüllt. Über die Möglichkeit der isolierten Leitung spricht sich Verf. jedoch nicht aus. Zwar ist als ziemlich sicher anzunehmen, daß auf eine Ganglienzelle der Retina, also auch auf eine Optikusfaser, sehr viel mehr Stäbchen kommen als Zapfen; daß aber eine Optikusfaser die Erregung von nur einer einzigen Zapfenzelle bekäme, das könnte nur für einen ganz geringen Teil der Foveazapfen zutreffen (wo in der Tat der Zusammenhang der einzelnen nervösen Apparate ein etwas modifizierter ist). Denn während etwa 500000 Optikusfasern (jederseits natürlich) gezählt werden, hat man die Anzahl der Zapfen auf 3 300000 bestimmt, und die der Stäbchen ist auf 75 Millionen veranschlagt worden.

Nun findet sich die Zusammensetzung aus Plättchen auch bei den Stäbchenzellen. Allein Verf. glaubt, daß der in ihnen vorhandene Sehpurpur, der den Zapfenzellen fehlt, die Perzeption modifiziert. Er hält es immerhin für möglich, daß die Stäbchen ebenfalls Farbenempfindung vermitteln, "rasch und sehr lichtempfindlich, aber in roher Weise"; im allgemeinen aber hält auch er sie für eine Art Dunkelapparat; in dem Umstande, daß eine Optikusfaser die Erregung einer ganzen Anzahl von Stäbchen aufnimmt, erblickt er eine Einrichtung zur einfachen Addierung indifferenter Erregungen, während die Farbe eben durch innere, psychische Verschmelzung differenter Empfindungen erzeugt werde.

Sehr einfach erklärt die Theorie z. B., warum die Farbenunterscheidung aufhört, wenn die Größe des farbigen Objekts unter ein gewisses Maß herabsinkt; das Netzhautbild ist dann eben nicht mehr groß genug, um drei benachbarte Zapfen different zu affizieren.

Der ganze Gedankengang der übrigens noch recht wenig ausgebauten Theorie ist entschieden eigenartig; inwieweit sie sich fruchtbar erweisen wird, ist nicht leicht vorauszusagen; namentlich ist es eine Frage, ob sich die Physiologen in nächster Zeit von ihr angezogen fühlen werden, da die neue Theorie zunächst noch keine Vorzüge gegenüber den beiden anderen aufweist, am wenigsten jedenfalls gerade für die Physiologen.

H. Brever.

#### Photographische Objektive.

K. Martin. Über den Lichtverlust in Objektiven. (Photogra-Wochenbl. 313-314. 1903.)

Vers. wendet sich gegen den oben genannten Drucksehler; er berechnet für einen achtlinsigen Rietzschelanastigmaten den Reslexionsverlust auf 19,4 %, für einen unverkitteten Buschanastigmaten auf 31,1 %, Das sind zwar nur 11,7 % mehr, aber doch das 1 ½ fache des vorigen Verlustes. Es wird nun behauptet, die Linsen absorbierten mehr, als diesem vergrößerten Reslexionsverlust entspreche. Man wird darüber mit dem Konstrukteur, der sich so viel darauf zu gut tut, ein anastigmatisches Objektiv ohne das "stark absorbierende" Schwerkron gebaut zu haben, nicht rechten dürsen, zumal seine Behauptung durch keinen Versuch gestützt wird.

#### Preislisten, geschäftliche Mitteilungen.

## C. A. Steinheil Söhne, optisch-astronomische Werkstätte, München. Unofocal 1:4,5.

Der Unofocal ist ein astigmatisch, sphärisch, komatisch und selbst für Dreifarbenaufnahmen ausreichend chromatisch korrigiertes Doppelobjektiv, dessen Hälften mit kleinen Blenden für sich verwendbar sind. Er besteht aus vier dünnen, unverkitteten, einzelstehenden Linsen, deren je zwei gleiche Brechungsexponenten und gleiche, aber entgegengesetzte Brennweiten (daher der Name des Objektivs) haben. Der Unofocal dient auch als positiver Teil eines Telesystems, bei Abblendung auf f/12,5 für Reproduktionen, bei einem Bildwinkel von 60°. Das Objektiv ist ganz frei von Lichtsleck. Brennweiten 11—50 cm, Preis 100—720 Mk.

## C. P. Goerz, optische Anstalt, A.-G., Berlin-Friedenau.

Goerz-Triëder-Binocle "Fago", Spezialmodell für das Theater. D.R.P. Vergrößerungen  $2^{1}/_{2}$ - und 3 fach.

## Farbenfabriken vorm. Bayer & Co., Elberfeld.

Die Firma hat die seither von Liesegang in Düsseldorf betriebene Fabrikation von photographischen Papieren käuflich erworben und bringt die bekannten Marken und ein Bromsilberpapier in den Handel.

## --- & Aktien-Gesellschaft für Anilinfabrikation, Berlin.

Der Patentstreit wegen Edinol wurde durch Vereinbarung beigelegt. Edinolpackungen werden den Vermerk tragen: mit Lizenz der Inhaber des D.R.P. 60174. Vergl. diese Zeitschr. S. 118.

Für die Redaktion verantwortlich: Dr. E. ENGLISCH in Stuttgart.

Digitized by Google

## Zeitschrift für wissenschaftliche Photographie, Photophysik und Photochemie

I. Band. 1903. Heft 12.

## Über die Strahlungsgesetze.

(Vortrag, gehalten in der Chemischen Gesellschaft zu Breslau am 3. Juli 1903.)

Von E. Pringsheim in Berlin.

(Mit 6 Abbildungen.)

M. H. Indem ich der ehrenvollen Aufforderung Ihres verehrten Vorstandes mit verbindlichem Danke Folge leiste, will ich versuchen, Ihnen einen kurzen Überblick über einige Fortschritte zu geben, die im Laufe der letzten Jahre auf dem Gebiete der Strahlungslehre gemacht worden sind. Dabei müssen wir unser Thema jedoch eng umgrenzen und können uns keineswegs mit all den wichtigen Errungenschaften beschäftigen, durch die unsere Kenntnis von der Strahlung und den Strahlen neuerdings in so verschwenderischer Fülle bereichert worden ist. So muß ich es mir insbesondere versagen, Ihnen die jüngsten Wunderkinder der Physik vorzuführen, die Röntgenstrahlen, Becquerelstrahlen, Radium-, Polonium-, n-Strahlen und wie sie alle heißen mögen, welche durch ihre wunderbaren Eigenschaften und ihren rätselhaften Ursprung nicht nur das lebhafteste Interesse der Physiker auf sich gezogen, sondern auch in der ganzen gebildeten Welt Staunen und Sensation hervorgerufen haben.

M. H. Das Gebiet, mit dem wir uns heute beschäftigen wollen, hat längst alles Sensationelle abgestreift, es ist das altbekannte, uns allen vertraute Gebiet der gewöhnlichen Lichtstrahlen und der mit ihnen wesensgleichen Strahlen, d. h. derjenigen, welche die Physiker als ultrarote und ultraviolette Strahlen bezeichnen.

Die Vorgänge der Emission der sichtbaren, ultraroten und ultravioletten Strahlen — wir wollen sie kurz als Lichtemission bezeichnen — lassen sich zunächst theoretisch in zwei wesentlich verschiedene Klassen teilen, I) diejenigen, bei welchen die ausgesandte Strahlung lediglich von der Temperatur des strahlenden Körpers abhängt, 2) diejenigen, bei denen die Temperatur keine wesentliche oder wenigstens nicht die einzig wesentliche Rolle spielt. Die Vorgänge der ersten Art bezeichnen wir mit R. v. Helmholtz als reine Temperaturstrahlung, für die Vorgänge der zweiten Art hat E. Wiedemann den Namen Luminescenz eingeführt.

Zeitschr. f. wiss. Phot. 1.

Digitized by Google

Das Gebiet der reinen Temperaturstrahlung ist ein sehr großes und wichtiges. Hierher gehört die Strahlung eines Ofens, das Licht, das von dem Kohlenfaden der elektrischen Glühlampe und dem Krater der Bogenlampe ausgeht, das Licht der Petroleumlampe, der Kerze, worin der ausgeschiedene feste Kohlenstoff unter Wirkung der Hitze leuchtet, überhaupt fast ausnahmslos alle Vorgänge welche wir in den künstlichen Lichtquellen als Lichtspender benutzen.

Um auch ein Beispiel der Luminescenz anzuführen, erinnere ich an das krasseste Beispiel dieser Art, an Fluorescenz und Phosphorescenz. Hier senden die Körper Lichtstrahlen aus bei Temperaturen, die weit unter der gewöhnlichen Glühtemperatur liegen, bei gewöhnlicher Zimmertemperatur, ja sogar bei der Temperatur der flüssigen Luft.

### I. Die Strahlungsgesetze.

1) Das Kirchhoffsche Gesetz und der schwarze Körper. Wir werden uns heute im wesentlichen nur mit der reinen Temperaturstrahlung zu beschäftigen haben, denn nur für diese ist es gelungen, Strahlungsgesetze aufzustellen, d. h. quantitative Beziehungen zu finden zwischen den Bedingungen der Emission und der Art und Intensität der emittierten Das älteste Strahlungsgesetz, welches das Fundament der ganzen quantitativen Strahlungslehre bildet, ist das im Jahre 1860 von Kirchhoff aufgestellte und zwar theoretisch hergeleitete Gesetz von der Beziehung zwischen dem Absorptionsvermögen und dem Emissionsvermögen der strahlenden Körper. Es gilt nur für reine Temperaturstrahlung, und Kirchhoff hat die Bedingungen dieser Strahlung klar und scharf festgelegt. Man kann sie folgendermaßen aussprechen: Die in Form von Strahlung ausgesandte Energie muß vollständig und direkt der Wärmeenergie des strahlenden Körpers entnommen sein, und die von dem Körper absorbierte Strahlungsenergie muß vollständig und direkt in Wärmeenergie umgesetzt werden. Wenn das der Fall ist, und nur wenn das der Fall ist, kann man auch auf die durch Strahlung übermittelte Wärme das Carnotsche Prinzip anwenden, aus welchem dann das Kirchhoffsche Gesetz sich ableiten läßt. Dieses wollen wir in folgender Form aussprechen:

Haben wir eine beliebige Anzahl von Körpern mit verschiedenen Strahlungs- und Absorptionseigenschaften, die Körper  $1 2 3 \ldots$  alle von der Temperatur T, seien  $E_1$   $E_2$   $E_3$  ... die Emissionsvermögen,  $A_1$   $A_2$   $A_3$  ... die Absorptionsvermögen bezogen auf eine bestimmte, für alle gleiche Wellenlänge  $\lambda$ , also auf Licht von einer bestimmten homogenen Spektralfarbe, so ist:

$$\frac{E_1}{A_1}=\frac{E_2}{A_2}=\frac{E_3}{A_3}=\cdots.$$

Unter Emissionsvermögen verstehen wir hierbei eine Größe, welche die Intensität der von dem Körper ausgehenden Strahlung der Wellenlänge  $\lambda$  mißt, das Absorptionsvermögen ist der Bruchteil der auf den Körper

einfallenden Strahlung, welcher in ihm absorbiert wird. Trifft also die Energie J auf, so wird AJ absorbiert, und das Absorptionsvermögen ist:

$$A = \frac{AJ}{J}.$$

Die nicht absorbierten Strahlen treten aus dem Körper wieder heraus, indem sie teils von ihm reflektiert, teils hindurchgelassen werden. Streng genommen muß Emmissionsvermögen und Absorptionsvermögen noch auf eine bestimmte Richtung der Strahlen und eine bestimmte Polarisationsrichtung bezogen werden, doch auf solche Finessen wollen wir hier verzichten. Das Kirchhoffsche Gesetz sagt also aus, daß das Verhältnis zwischen Emissionsvermögen und Absorptionsvermögen für die gleiche Temperatur und Wellenlänge für alle verschiedenen Körper das gleiche ist, also unabhängig von der Natur des strahlenden Körpers. Für dieses konstante, von der Natur des Körpers unabhängige Verhältnis wollen wir jetzt eine Bezeichnung einführen, wir nennen es  $S_{\lambda}$  und deuten durch den Index  $\lambda$  an, daß es abhängt von der Wellenlänge  $\lambda$ , für verschiedene  $\lambda$  verschiedene Werte annimmt. Wir schreiben jetzt das Kirchhoffsche Gesetz in der Form

$$\frac{E_{\lambda}}{A_{\lambda}}=S_{\lambda},$$

indem wir unter  $E_{\lambda}$  und  $A_{\lambda}$  das Emissionsvermögen resp. Absorptionsvermögen eines beliebigen Körpers für die Wellenlänge  $\lambda$  verstehen.

Was bedeutet dann  $S_{\lambda}$ ? Ist  $A_{\lambda} = 1$ , so wird

$$E_i = S_1$$
.

Also  $S_{\lambda}$  ist das Emissionsvermögen eines Körpers, dessen Absorptionsvermögen I wird, d. h. der alle Strahlung der Wellenlänge  $\lambda$ , die auf ihn einfällt, absorbiert. Wenden wir diese Gleichung der Reihe nach auf alle verschiedenen Wellenlängen  $\lambda$  an, so stellt  $S_{\lambda}$  die Emission eines Körpers für alle Wellenlängen dar, dessen Absorptionsvermögen für alle Wellenlängen = I ist. Ein solcher, zunächst nur theoretisch gedachter Körper, würde alles auf ihn auffallende fremde Licht verschlucken, in fremdem Licht betrachtet würde er also vollkommen schwarz erscheinen. Das ist der von Kirchhoff theoretisch definierte schwarze Körper, welcher alle auf ihn auffallende Strahlung absorbiert, also Strahlung weder reflektiert noch hindurchläßt.

Welche Bedeutung hat nun das Kirchhoffsche Gesetz?

Lange Zeit wurde diese im wesentlichen in einer Folgerung erblickt, welche man aus ihm ziehen kann und welche von Kirchhoff schon aus ihm gezogen worden ist. Das ist die Folgerung, daß ein Körper, welcher für Strahlen einer bestimmten Wellenlänge ein besonders hohes Emissionsvermögen besitzt, für dieselben Strahlen auch ein besonders großes Absorptionsvermögen haben muß. Oder mit anderen Worten: Eine leuchtende Substanz, welche ein Linienspektrum zeigt, d. h. helle Linien auf dunklem Grunde, muß ein dem Linienspektrum genau entsprechendes Absorptionsspektrum besitzen, dunkle Linien auf hellem Grunde, deren Wellenlänge und Lage im Spektrum mit der der-

selben Linien des Emissionsspektrums genau übereinstimmt. Diese Folgerung ist lange Zeit als die theoretische Grundlage des wichtigsten Versuches der Spektralanalyse angesehen worden, des Versuches der Umkehrung der Spektrallinien, und damit zugleich als Grundlage der Schlüsse, welche man aus der Lage der Frauenhoferschen Linien im Spektrum und ihrer Übereinstimmung mit den hellen Linien der Spektren irdischer Elemente auf die chemische Konstitution der Sonne hat ziehen In neuerer Zeit nun ist die Anschauung durchgedrungen, daß die Bedeutung des Kirchhoffschen Gesetzes in dieser Beziehung weit überschätzt worden ist. Denn das Gesetzt gilt nur für reine Temperaturstrahlung, die Vorgänge aber, um die es sich hier handelt, bei denen die gasförmigen Elemente Linienspektren aussenden, können nicht als reine Temperaturstrahlung betrachtet werden, sondern sind Luminescenzerscheinungen. Das Kirchhoffsche Gesetz ist also auf diese Vorgänge gar nicht anwendbar. Die aus ihm gezogene Folgerung aber ist dennoch gültig, und zwar deshalb, weil sie eben nicht wie das Kirchhoffsche Gesetz bloß für reine Temperaturstrahlung gilt, sondern auf einer viel breiteren Grundlage ruht. Sie ist einfach der Ausdruck einer allgemeinen Eigenschaft aller Resonanzvorgänge. Alle schwingenden Systeme vermögen Schwingungen der gleichen Schwingungsdauer, wie sie sie selbst aussenden, auch in hervorragendem Maße zu absorbieren. Das sehen wir in der Mechanik an den Pendeln, in der Akustik an Resonatoren, Saiten usw., und das Gleiche ist sogar für den krassesten Fall der Luminescenz, für die Fluorescenz vor kurzem durch Burke bewiesen worden. Wenn wir also dem Kirchhoffschen Gesetz den Nimbus rauben müssen, daß es die theoretische Grundlage der Spektralanalyse sei, so ist gerade in der letzten Zeit seine eigentliche und wahre Bedeutung um so deutlicher hervorgetreten, die infolge der gewaltigen Erfolge der Spektralanalyse lange Zeit übersehen oder vernachlässigt worden ist.

Für die reine Temperaturstrahlung setzt das Kirchhoffsche Gesetz die Emission aller in der Natur vorkommenden Körper in eine einfache Beziehung zu der eines bestimmten Körpers, des schwarzen. Würden wir die Funktion  $S_i$ , d. h. die Emission des schwarzen Körpers für jede Wellenlänge bei jeder Temperatur kennen, so würden wir aus ihr die Emission für jeden beliebigen Körper berechnen können, wenn uns dessen Absorptionsvermögen  $A_{\lambda}$  bekannt ist. Die Funktion  $S_{\lambda}$  stellt also die allgemeinste Form der Abhängigkeit dar, in welcher die Strahlung von der Temperatur und Wellenlänge steht, sie ist die allgemeine Strahlungsfunktion, losgelöst von allen individuellen Absorptionseigenschaften eines Während es in der Spektralanalyse auf die indispeziellen Körpers. viduellen Verschiedenheiten der Strahlungseigenschaften der verschiedenen Substanzen ankommt und man die verschiedenen Elemente an den charakteristischen Verschiedenheiten ihrer Emission erkennt, so entsteht hier die Aufgabe, die allgemeine, für alle Körper maßgebende Emissionsfunktion  $S_{\lambda}$  zu finden, aus welcher sich die speziellen Emissionsfunktionen  $E_{\lambda}$  der einzelnen Körper dann mit Hilfe des Absorptionsvermögens ergeben. Hier ist also nicht die Frage, was die Körper scheidet, sondern was sie eint!

Diese Strahlungsfunktion des schwarzen Körpers gibt zugleich den Maximalwert an, den die Strahlung eines Körpers von bestimmter Temperatur überhaupt erreichen kann. Denn da  $A_{\lambda}$  höchstens = I sein kann, im allgemeinen aber ein echter Bruch ist, so hat die Strahlung des schwarzen Körpers — schwarze Strahlung, wie wir sie mit Thiesen nennen wollen — für jede Wellenlänge die höchste Intensität, welche für einen Körper dieser Temperatur überhaupt erreichbar ist. Der schwärzeste Körper ist zugleich der weißeste, der intensivste, hellste Strahler. Dieser scheinbare Widerspruch, dieses Paradoxon, ist eben der Ausdruck des Kirchhoffschen Satzes, nach dem die Helligkeit eines Körpers als Emittent seiner Dunkelheit, seiner Schwärze als Absorbent proportional ist.

Auch in thermodynamischer Beziehung ist die schwarze Strahlung vor jeder andern ausgezeichnet. Sie kann als der stabile Gleichgewichtszustand der Strahlung angesehen werden, in welchen jede andere Strahlung ohne Arbeitsleistung übergeführt werden kann.

Kirchoff selbst hat diese Bedeutung seines Satzes scharf hervorgehoben, er hat ausgesprochen, daß die ganze Fruchtbarkeit dieses Gesetzes sich erst zeigen werde, wenn auf experimentellem Wege die Form der Funktion gefunden sein werde, welche die Strahlung des schwarzen Körpers für jede Wellenlänge und jede Temperatur zu bestimmen gestattet.

Im folgenden wollen wir uns mit den Arbeiten beschäftigen, welche uns zur vollkommenen Kenntnis dieser allgemeinen Strahlungsfunktion  $S_{\lambda}$  geführt haben.

Vorher jedoch wollen wir einen einfachen Versuch anstellen, welcher uns zeigen soll, wie gemäß dem Kirchhoffschen Gesetz Emmissionsvermögen und Absorptionsvermögen einander parallel gehen.

Ich habe hier ein dünnes Platinblech von nur 0,01 mm Dicke. welches durch einen an seinen beiden Enden zugeführten elektrischen Starkstrom glühend gemacht werden kann. Auf der Vorderseite des 8 cm langen, 4 cm breiten Bleches habe ich in der Mitte einen kreisförmigen Tintenfleck gemacht, diese Stelle ist also dunkler als die blanke Platinoberfläche, sie hat ein größeres Absorptionsvermögen als Ich schließe den Strom und projiziere mit Hilfe einer Linse das Bild des glühenden Bleches dort auf den weißen Schirm. sehen wie sich der Tintenfleck hell von dem dunkler glühenden Platin abhebt, seinem größeren Absorptionsvermögen entspricht nach dem Kirchhoffschen Gesetz bei gleicher Temperatur ein größeres Emmissions-Daß die Temperatur des Tintenfleckes wirklich nicht höher ist, als die des umgebenden Platins erkennen Sie leicht, wenn ich jetzt das Bild der Rückseite des Bleches auf einen zweiten Schirm projiziere. Jetzt sehen Sie, daß die Stelle, an welcher sich auf der Vorderseite des Bleches der Tintenfleck befindet, dunkel auf hellem Hintergrunde erscheint, ein Beweis dafür, daß diese Stelle nicht nur nicht heißer, sondern sogar weniger heiß ist als die Umgebung. Das ist auch ganz erklärlich; denn da der Tintenfleck mehr Wärme in Form von Strahlung aussendet als das blanke Platin, durch den Strom aber jedem Ouerschnitt des Bleches gleichviel Wärme zugeführt wird, so muß die Stelle, an der sich der Tintenfleck befindet, weniger heiß sein, als der übrige Teil des Bleches. Das Manco an Strahlung infolge der etwas niedrigeren Temperatur wird also durch das höhere Emissionsvermögen des Tintenfleckes mehr als ausgewetzt.

2. Das Stefan-Boltzmannsche Gesetz. Der Weg, der uns zur Erkenntnis der Funktion  $S_{\lambda}$  geführt hat, läßt sich in zwei Etappen teilen. Zuerst fassen wir alle Strahlen verschiedener Wellenlänge zusammen und fragen: Wie hängt die Gesamtstrahlung des schwarzen Körpers von der Temperatur ab? Dann erst wenden wir uns zu der Frage: Wie ist die Energie der schwarzen Strahlung unter die Strahlen verschiedener Wellenlänge verteilt?

Lange Zeit wurde die Frage nach der Gesamtstrahlung unklar aufgefaßt, indem man nicht genügend berücksichtigte, daß die verschiedenen Körper verschiedene Strahlungsgesetze befolgen müssen und daß das allein typische, allgemeine Gesetz nur dem schwarzen Körper zukommt. Die verschiedenen Forscher, welche mit beliebig herausgegriffenen Substanzen arbeiteten, kamen daher zu verschiedenen Resultaten, die man miteinander nicht in Einklang zu bringen wußte. So wurden verschiedene Strahlungsgesetze aufgestellt. Wir wollen uns hier nur mit einem dieser Gesetze beschäftigen, nämlich demjenigen, welches Stefan 1870 nicht als Strahlungsgesetz des schwarzen Körpers, sondern als "Strahlungsgesetz der Körper" aufgestellt hat. Aus der Betrachtung der Resultate, welche verschiedene Forscher an verschiedenen Substanzen gewonnen hatten, kam er empirisch mit gutem Glück zu seinem Gesetz, wonach die Strahlung der Körper proportional der vierten Potenz der absoluten Temperatur zunimmt. Wenn dieses Gesetz auch nicht für alle Körper gilt und nicht für alle Körper gelten kann, so hat es doch eine große Bedeutung gewonnen zunächst dadurch, daß Boltzmann 1889 theoretisch gefunden hat, daß das Stefansche Gesetz für den schwarzen Körper gelten müsse. Es lautet:

$$S = \sigma \cdot T^4.$$

Hier bedeutet S die Gesamtstrahlung des schwarzen Körpers bei der absoluten Temperatur T,  $\sigma$  eine Konstante.

Boltzmann geht aus von dem wichtigen Satze der Maxwellschen elektromagnetischen Lichttheorie, wonach ein Lichtstrahl bei senkrechter Incidenz auf die Flächeneinheit einen Druck ausübt, welcher gleich ist der in der Einheit des Volumens enthaltenen Energie der Strahlung. Es ist dies der berühmte Strahlungsdruck oder Ätherdruck. Aus ihm leitete Boltzmann mit Hilfe rein thermodynamischer Überlegungen das Stefansche Gesetz für den schwarzen Körper ab.

Eine exakte Prüfung dieses Gesetzes war so lange unmöglich, als man auf die natürlichen Körper angewiesen war, über deren Schwärze man kein rechtes Urteil besitzt. Zwar gibt es einige Körper wie z. B. Ruß nnd Platinmohr (daher der Name) welche bei gewöhnlicher Temperatur nicht nur für das sichtbare Licht, sondern auch für die hier besonders in Betracht kommenden ultraroten Strahlen nahezu voll-

ständig schwarz sind, aber diese Körper sind als Strahler nicht zu verwenden, weil sie schon bei mäßiger Temperatur zerstört werden, Ruß bei 400°, Pt-Mohr bei 600° C. Daher war es ein großer Fortschritt, als es Wien und Lummer 1895 gelang, die schwarze Strahlung zu verwirklichen. Die Möglichkeit hierzu ist gegeben durch eine einfache Folgerung aus dem Kirchhoffschen Gesetz. Diese sagt uns, daß innerhalb eines geschlossenen Raumes von überall gleicher Temperatur die Strahlung des schwarzen Körpers herrscht, d. h. die von ieder Stelle der Oberfläche nach dem Innern des Raumes ausgehende Strahlung ist genau die gleiche, als ob die Oberfläche eine vollkommen schwarze wäre, gleichgültig aus welchen Körpern sie in Wirklichkeit Nun braucht man nur in einen solchen Raum eine kleine Öffnung zu machen, so gelangt aus dieser die Strahlung nach außen, und diese Strahlung ist praktisch mit der des schwarzen Körpers voll-Also um die schwarze Strahlung zu verwirklichen, ständig identisch. bringt man einen beliebig gestalteten Hohlraum aus beliebiger Substanz auf konstante Temperatur und läßt die Strahlung aus seinem Innern durch eine kleine Öffnung austreten. Das Prinzip ist also sehr einfach. Haben wir zwei freistrahlende Körper I und 2 mit großem, respektive kleinem Absorptionsvermögen, so ist bei gleicher Temperatur T die Eigenstrahlung von 1 groß, von 2 klein;  $E_1$  resp.  $\epsilon_2$ . Bringen wir jetzt die Körper in einen Hohlraum von der gleichen Temperatur T, so werden beide von der gleichen, dort herrschenden Strahlung ge-I hat große Absorption, gibt also von den auf ihn fallenden Strahlen wenig wieder heraus, die "geborgte" Strahlung g, ist also klein. Die ganze von ihm ausgehende Strahlung ist

$$E_1+g_1.$$

Für 2 ist die Eigenstrahlung  $e_2$  klein, aber da es wenig absorbiert, so ist seine geborgte Strahlung  $G_3$  groß, die gesamte von ihm ausgehende Strahlung ist

 $e_2 + G_2$ 

Was dem Körper 2 also an Eigenstrahlung abgeht, ersetzt er durch geborgte Strahlung und aus dem Kirchhoffschen Gesetze geht unmittelbar hervor, daß  $E_1+g_1$  für jede Wellenlänge genau gleich  $e_2+G_2$  ist.

Zur Demonstration dieser Wirkungsweise des Hohlraums dient der von Lummer konstruierte "Glühtopf". Es ist dies ein kleiner elektrischer Ofen, in welchem ein Porzellantigel zur Rotglut erhitzt wird. Die Wände und der Boden des Tigels, sowie der Deckel des Ofens befinden sich auf nahezu gleicher Temperatur. Auf dem Boden des Tigels ist ein kreisrunder Tintenfleck gemalt. Durch eine Öflnung im Deckel tritt das Licht aus dem Innern heraus, und ich entwerfe mit Hilfe einer Linse ein Bild von dem Boden des Tigels auf einen unter 45° gegen die Horizontale geneigten Schirm. Sie sehen einen kreisrunden gleichmäßig hellen Lichtsleck. Von dem Tintenfleck ist nichts zu sehen, in dem gleichtemperierten Hohlraum strahlen alle Körper gleich, hier gibt es keine Klassenunterschiede. Jeder ersetzt das, was

ihm von Natur fehlt durch das, was er sich borgt; das weiße Porzellan wirft durch Reflexion einen größeren Teil der auf ihn einfallenden Strahlung zurück, als der stärker absorbierende, weniger stark reflektierende Tintensleck. Jetzt führe ich ein kaltes Metallrohr in den Hohlraum ein, welches den Boden des Tigels vor den von den Seitenwänden ausgehenden Strahlen schützt. Sofort sehen Sie in dem jetzt natürlich ververkleinerten Gesichtsfeld den Tintenfleck hell auf dem dunkleren Grunde leuchten. Jetzt ist jeder auf seine eigene Kraft angewiesen und sofort zeigt sich, wer von der Natur mit einem höheren Strahlungsvermögen Ich ziehe jetzt das Rohr wieder heraus. ausgerüstet ist. Der Tintenfleck erscheint dunkel auf hellerem Grunde. So lange das Rohr eingeführt war, konnte die Erklärung ist einfach. Strahlung von dem Boden des Tiegels nach außen gelangen, von den Seitenwänden nicht, daher hat sich der Boden mehr abgekühlt als die Seitenwände. Diese sind jetzt heißer als jener. Wenn das Rohr herausgezogen ist, kommt daher die Kraft der Eigenstrahlung weniger zur Geltung, als die Kunst fremde Strahlung zu borgen, da diese fremde Strahlung jetzt von höher temperierten Körpern ausgeht, als die Eigenstrahlung. Jetzt ist

$$E_1 - \epsilon_2 < G_2 - g_1,$$

also

$$E_1 + g_1 < e_2 + G_2.$$

Nach kurzer Zeit hat sich die Temperatur wieder ausgeglichen,  $E_1 + g_1$  ist wieder gleich  $e_2 + G_2$  geworden, und das Bild des Tintenfleckes ist wieder verschwunden.

Soviel zur Demonstration des Prinzips vom Hohlraum, auf welchem die Konstruktion des schwarzen Körpers beruht. Mit solchen schwarzen Körpern haben Lummer und ich 1897 die Gesamtstrahlung in ihrer Abhängigkeit von der Temperatur untersucht. Die strahlenden Hohlräume aus Glas oder Metall wurden in einem Strom von Wasserdampf, oder in einem Bade von geschmolzenem Salpeter oder bei den höchsten Temperaturen in einem Gasofen auf gleichmäßige Temperatur gebracht, die Temperatur wurde teils mit gewöhnlichen, teils mit hochgradigen Thermometern, teils mit einem Le Chatelierschen Thermoelemente gemessen; die Strahlungsmessung erfolgte mit Hilfe eines Lummer-Kurlbaumschen Flächenbolometers. Dieses besteht im wesentlichen aus einem sehr dünnen, nur I  $\mu$  dicken, mit Platinmohr geschwärzten Platinblech, welches die auffallende Strahlung absorbiert. Dadurch erhöht sich die Temperatur des Bolometers um ein geringes, und diese Temperaturerhöhung läßt sich durch die Änderung sehr genau feststellen, welche der elektrische Widerstand des Bleches dabei erfährt.

Die Widerstandsmessung geschieht nach der Methode der Wheatstoneschen Brücke, indem man die bei der Bestrahlung des Bolometers eintretende Ablenkung eines in den Stromkreis eingeschalteten empfindlichen Galvanometers beobachtet. Die Resultate der Versuche sind in folgender Tabelle zusammengestellt.

I	II	III	IV	v
Abs. Temp. beobachtet	Reduzierter Ausschlag	$\sigma$ . 10 $^{10}$	Abs. Temp. berechnet	<ul><li>T beob.</li><li>T ber</li></ul>
373,1	156	127,0	374,6	- 1,5°
492.5	638	124,0	492,0	+ 0,5
723,0	3320	124,8	724,3	-1,3
745,0	3810	1266	749,1	-4,1
810,0	5150	121,6	806,5	+ 3,5
868,0	6910	123,3	867,1	+ 0.9
1378,0	44 700	124,2	1379,0	<b>– 1</b>
1470,0	57 400	123,1	1468,0	+ 2
1497,0	60 600	120,9	1488,0	+ 9
1535,0	67 800	122,3	1531,0	+ 4

Tabelle I.

Hier gibt Spalte I die mit dem Thermometer, bezw. dem Thermoelement gemessene absolute Temperatur des schwarzen Körpers, Spalte II die auf gleiches Maß reduzierten zugehörigen Galvanometerablenkungen an, welche der emittierten Strahlung S direkt proportional sind. In Spalte III findet sich der aus jeder Beobachtung folgende Wert der Größe  $\sigma$  (multipliziert mit 10<sup>10</sup>), wenn man voraussetzt, daß die betreffende Beobachtung der Gleichung (1) folgt. Mit dem Mittelwert der Größe  $\sigma$  ist dann aus jeder Beobachtung nach der Gleichung

$$T = \sqrt[4]{\frac{S}{\sigma}}$$

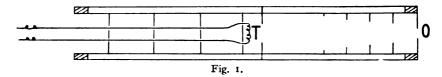
die Temperatur T berechnet und in Spalte IV eingetragen. Die Zahlen der Spalte V zeigen, daß sich die Abweichungen der Resultate vom Stefanschen Gesetz schon durch relativ kleine Fehler der Temperaturbestimmung würden erklären lassen.

Durch diese Versuche war also die Gültigkeit des Stefan-Boltzmannschen Gesetzes innerhalb der beobachteten Temperaturgrenzen experimentell bewiesen. Da die thermodynamische Herleitung Boltzmanns als einwandsfrei betrachtet werden kann, so können wir diese Experimente zugleich ansehen als Bestätigung der Maxwellschen Hypothese des Ätherdrucks, welche neuerdings so wichtige Anwendungen auf die Theorie der Kometen gefunden hat. Im Jahre 1900 ist es Lebedew gelungen, diesen Ätherdruck auch direkt experimentell nachzuweisen, allerdings durch sehr subtile Versuche.

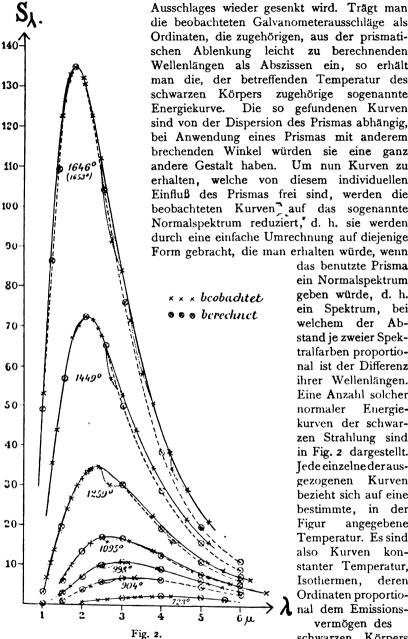
Endlich sind diese Messungen noch in einer anderen Beziehung erwähnenswert. Die angeführte Tabelle ist nämlich nicht unserer damaligen Arbeit entnommen, sondern ein wenig verändert. Die erste Berechnung unserer Versuche ergab einen etwas weniger guten Anschluß an das Stefansche Gesetz, und wir vermuteten, daß dies seinen Grund in der Ungenauigkeit der benutzten Temperaturskala hätte. Diese beruhte auf der in der Reichsanstalt von Holborn und Wien ausgeführten Vergleichung des Le Chatelierschen Thermoelementes mit dem Gasthermometer. In der Tat ergaben sich bei einer von

Holborn und Day ausgeführten neuen Vergleichung des Thermoelementes mit einem Stickstoffthermometer Abweichungen gegen die frühere Skala, welche unsere Versuche über das Stefansche Gesetz in die vorhin gezeigte, sehr befriedigende Übereinstimmung brachten. Hier zeigte sich also schon eine gewisse Überlegenheit der Strahlungsmessungen bei hohen Temperaturen gegenüber den damals durchgeführten gasthermometrischen Temperaturbestimmungen.

3. Energiekurven und Energiemaximum. Nachdem so das Grundgesetz der schwarzen Strahlung experimentell ermittelt war, gingen wir zur Untersuchung der Frage über, wie die Emission des schwarzen Körpers für jede Temperatur auf die Strahlen verschiedener Wellenlänge verteilt ist. Die Lösung dieser Aufgabe wurde uns dadurch sehr erleichtert, daß wir nicht mehr mit dem früher benutzten schwer zu behandelnden schwarzen Körper zu operieren brauchten, sondern den inzwischen von Lummer und Kurlbaum konstruierten, elektrisch geglühten schwarzen Körper benutzen konnten, welcher weit bequemer zu handhaben ist. Bei diesem besteht der strahlende Hohlraum (Fig. 1) aus einem mit Zwischenwänden und Diaphragmen versehenen zylindrischen Porzellanrohr. Die Heizung erfolgt durch einen starken elektri-



schen Strom, der einen über das Rohr gestülpten Mantel aus dünnem Platinblech durchfließt. Einige Schutzhüllen (in der Figur nicht gezeichnet) dienen zum Schutze gegen äußeren Wärmeverlust. Durch zwei Löcher der mittleren Querwand sind die Drähte eines Thermoelementes T hindurchgezogen, welches zur Messung der Temperatur des schwarzen Körpers dient. Die aus der Öffnung O austretende Strahlung dieses Körpers wurde mit Hilfe eines Spektralbolometers untersucht. das ein Spektralapparat, bei welchem die Objektive des Kollimators und des Beobachtungsfernrohrs durch zwei konkave Silberspiegel ersetzt sind; statt des Okulars ist ein Linearbolometer eingesetzt. Da es nämlich hier wesentlich auf die ultraroten Strahlen ankommt, welche vom Glas stark absorbiert werden, können keine gläsernen Linsen benutzt werden. Ebenso muß das Prisma aus einer für ultrarot durchlässigen Substanz bestehen; wir benutzten ein Flußspatprisma. Zwischen dem Spalt und dem schwarzen Körper befand sich eine mit Wasser gespülte Klappe. Wird diese in die Höhe gezogen, so fällt die Strahlung desjenigen Spektralbezirkes, in welchem gerade der schmale, nur 0,2 mm breite Platinstreifen des Linearbolometers eingestellt ist, auf das Bolometer; der dabei erzeugte Galvanometerausschlag wird beobachtet. Die Temperatur des schwarzen Körpers wird konstant gehalten und das Bolometer allmählich durch das ganze Spektrum hindurchgeführt, wobei in jeder Stellung die Klappe in die Höhe gezogen und nach Vollendung des



die beobachteten Galvanometerausschläge als Ordinaten, die zugehörigen, aus der prismatischen Ablenkung leicht zu berechnenden Wellenlängen als Abszissen ein, so erhält man die, der betreffenden Temperatur des zugehörige sogenannte Die so gefundenen Kurven sind von der Dispersion des Prismas abhängig, bei Anwendung eines Prismas mit anderem brechenden Winkel würden sie eine ganz Um nun Kurven zu erhalten, welche von diesem individuellen Einfluß des Prismas frei sind, werden die beobachteten Kurven auf das sogenannte Normalspektrum reduziert, d. h. sie werden durch eine einfache Umrechnung auf diejenige Form gebracht, die man erhalten würde, wenn

das benutzte Prisma ein Normalspektrum geben würde, d. h. ein Spektrum, bei welchem der Abstand je zweier Spektralfarben proportional ist der Differenz ihrer Wellenlängen. Eine Anzahl solcher normaler Energiekurven der schwarzen Strahlung sind in Fig. 2 dargestellt. Jede einzelne der ausgezogenen Kurven bezieht sich auf eine bestimmte, in der Figur angegebene Temperatur. Es sind also Kurven konstanter Temperatur, Isothermen, deren Ordinaten proportional dem Emissionsvermögen des schwarzen Körpers sind, während die

Abszissen die zugehörigen Wellenlängen in  $\mu$  angeben. Schon bei oberflächlicher Betrachtung dieser Kurven fallen uns

einige Eigentümlichkeiten auf. Zunächst ist der stetige Zug der Kurven durch einige unregelmäßige Vertiefungen unterbrochen. Dies kommt daher, daß der Wasserdampf und die Kohlensäure, welche in der Luft enthalten sind, einige bestimmte Wellenlängenbezirke stark absorbieren und daher die zum Bolometer gelangende Strahlung dieser Spektralgegenden Diese Absorptionslücken sind für unseren Zweck störend. und um sie möglichst zu verringern, haben wir das Spektrobolometer in einen Kasten eingebaut, dessen Luft möglichst von Wasserdampf und Kohlensäure befreit war. Ohne diese Maßregel würden jene Lücken bedeutend tiefer und breiter sein. Ferner ist leicht zu sehen, daß die Kurven einander nie schneiden, sondern daß jede Kurve höherer Temperatur vollständig oberhalb der Kurve tieferer Temperatur liegt. mit anderen Worten: die Energie jeder einzelnen Wellenlänge wächst mit steigender Temperatur. Jede der Kurven hat ein Maximum, von dem aus nach beiden Seiten die Energie abnimmt. Die Wellenlänge, an welcher das Maximum liegt, wollen wir mit  $\lambda_{max}$ , das zugehörige maximale Emissionsvermögen mit  $S_{\text{max}}$  bezeichnen. Diese maximale Wellenlänge liegt für die verschiedenen Kurven an verschiedenen Stellen des Spektrums, und zwar sehen wir, daß mit steigender Temperatur das Maximum immer mehr nach kleineren Wellenlängen hinrückt. Dabei steigt die Energie der kürzeren Wellen viel schneller mit der Temperatur, als die der längeren. Dies entspricht der allbekannten Erscheinung, daß ein glühender Körper bei tieferen Temperaturen zunächst rötlich glüht, und daß diese Rotglut dann mit steigender Temperatur allmählich in Gelbglut und Weißglut übergeht.

Ehe wir noch weiter auf die Resultate eingehen, welche aus unseren Kurven abgelesen werden können, müssen wir uns noch kurz mit einigen Ergebnissen der Theorie beschäftigen. W. Wien hatte 1893 auf der sicheren Grundlage der Thermodynamik theoretisch sein "Verschiebungsgesetz" entwickelt. Dieses enthält zwei uns hier besonders interessierende Gesetze, welche sich auf die Lage und Intensität des Energiemaximums im Spektrum der schwarzen Strahlung beziehen. Der erste dieser Sätze sagt aus, daß die maximale Wellenlänge der Energiekurven in dem gleichen Verhältnis abnimmt, wie die absolute Temperatur des schwarzen Körpers steigt. Der zweite Satz sagt, daß die maximale Energie selbst proportional der fünften Potenz der absoluten Temperatur zunimmt. Wir können diese beiden Sätze durch die Formeln

$$\lambda_{\max} \cdot T = A$$
 and

$$S_{\max} \cdot T^{-5} = B$$

ausdrücken, in denen A und B Konstante bedeuten.

Wie genau diese Gesetze durch unsere Versuche bestätigt werden, zeigt Tabelle 2 (Seite 403).

In der vorletzten Spalte ist die Temperatur angegeben, welche man findet, wenn man mit dem aus den Beobachtungen folgenden Mittel von B die Temperatur nach Gleichung (3) berechnet, die letzte Spalte enthält die Differenz zwischen der beobachteten und dieser berechneten

Temperatur. Auch hier sieht man wieder, daß alle Abweichungen der Beobachtung von der Gleichung (3) sich schon durch kleine Fehler in der Temperaturbestimmung würden erklären lassen. Für die Konstante des Gesetzes (2), welche eine Naturkonstante, unabhängig von den besonderen Versuchsbedingungen ist, ergeben unsere Versuche den Wert

$$A = 2940.$$

Tabelle 2.

Absol. Temp.	ί <sub>max</sub>	$S_{max}$	$A = \lambda_{\max} \cdot T$	$B = S_{\max}. T^{-\delta}$	$T = \sqrt[5]{S_{\text{max}}}/B_{\text{mittel}}$	T beob. T ber.
621,20	4.53	2,026	2814	2190.10-17	621,3°	- o,1 º
723	4,08	4.28	2950	2166.10-17	721,5	+ 1,5
908,5	3,28	13,66	2980	2208.10-17	910,1	- 1,6
998,5	2,96	21,50	2956	2166.10-17	996,5	+ 2,0
1094,5	2,71	34,0	2966	2164.10-17	1092,3	+ 2,2
1259,0	2,35	68,8	2959	2176.10-17	1257,5	+ 1,5
1460,4	2,04	145,0	2979	2184.10-17	1460,0	+ 0,4
1646	1,78	270,6	2928	2246.10-17	1653,5	- 7,50
		Mitte	el = 2940	2188, 10-17		

4) Spektralgleichung. Während also die auf das Maximum der Energie bezüglichen, theoretisch von W. Wien gefundenen Gesetze durch unsere Versuche vollkommen bestätigt wurden, war das nicht in gleichem Maße der Fall mit einer anderen von Wien im Jahre 1896 theoretisch hergeleiteten Gleichung, welche direkt die Verteilung der Energie im Spektrum des schwarzen Körpers darstellen sollte. Diese Wiensche Spektralgleichung, deren Herleitung von sehr unsicheren kinetischen Hypothesen ausgeht und auch in ihren Schlußfolgerungen angreifbar ist, lautet:

$$S_{\lambda} = \frac{C}{c}$$

$$\lambda^{5_{\mu}\lambda T}$$

Diese Gleichung gibt also direkt das Emissionsvermögen  $S_{\lambda}$  des schwarzen Körpers an als Funktion der Wellenlänge  $\lambda$  und der absoluten Temperatur T. C und  $\epsilon$  sind Konstanten,  $\epsilon$  die Basis der natürlichen Logarithmen. In Fig. 2 sind die Kurven gestrichelt gezeichnet, deren Verlauf durch die Gleichung (4) für die der Beobachtung zugrunde gelegten Temperaturen dargestellt wird. Diese theoretischen Kurven zeigen von den beobachteten zwar keine sehr großen, aber deutliche und zweifellos systematische Abweichungen.

Diese Differenz zwischen Beobachtung und Theorie veranlaßte uns, unsere Versuche unter veränderten Bedingungen zu wiederholen, jedoch war das Resultat der zweiten Untersuchung, welcher übrigens obige Kurven entnommen sind, in vollkommenem Einklang mit dem der ersten.

Inzwischen war aber die Position der Wienschen Gleichung erheblich gestärkt worden, experimentell durch Paschen, theoretisch durch Planck. Paschen benutzte einen von ihm konstruierten "schwarzen Körper" und fand zunächst bei ziemlich tiefen Temperaturen die Wiensche

Gleichung in voller Übereinstimmung mit dem Experiment. Planck leitete diese Gleichung theoretisch aus der Theorie der elektrischen Schwingungen mit Hilfe der Thermodynamik ab und glaubte dieser Ableitung ein hohes Maß von Sicherheit zuschreiben zu können. Denn er sprach es aus, daß die Wiensche Gleichung eine notwendige Folge der Anwendung des Prinzips von der Vermehrung der Entropie auf die elektromagnetische Strahlung sei und daß daher die Grenzen ihrer Gültigkeit, falls solche überhaupt existieren, mit denen des zweiten Hauptsatzes der Wärmetheorie zusammenfallen. Kurz nach unserer zweiten Arbeit erschien eine Publikation von Paschen, worin er auch für hohe Temperaturen die Richtigkeit der Wienschen Gleichung mit einer überraschenden Genauigkeit experimentell nachwies. Einen von uns gegen seine Theorie gemachten Einwurf erkannte Planck (1900) zwar als berechtigt an, gab aber einen neuen theoretischen Beweis für die Richtigkeit der Wienschen Gleichung.

Da bei unsern Versuchen die Abweichungen zwischen Theorie und Experiment mit steigender Wellenlänge sichtlich zunahmen, suchten wir die Entscheidung durch Untersuchung längerer Wellen herbeizuführen. Flußspat besitzt für Wellenlängen von mehr als  $7\mu$  eine starke Absorption, daher ersetzten wir das Flußspatprisma des Spektralbolometers durch ein Prisma aus Sylvin, welches für Untersuchungen des Spektralgebiets zwischen 12 und 18 \mu sehr geeignet ist. Da es sich hier wesentlich um die Frage nach der Richtigkeit der Wienschen Gleichung handelt, so wollen wir die Resultate dieser Arbeit in etwas anderer Form darstellen, als bisher. Falls nämlich die Wiensche Gleichung gilt, so müssen sich, worauf zuerst Paschen aufmerksam gemacht hat, gerade Linien ergeben, wenn man den Logarithmus des Emissionsvermögens für eine bestimmte Wellenlänge  $\lambda$  als Ordinate, den reziproken Wert der Temperatur ( $^{1}/T$ ) als Abszisse aufträgt. In dieser Form als "Isochromaten" sind unsere Versuchsergebnisse in Fig. 3 wiedergegeben; die ausgezogenen Kurven stellen die Beobachtungen dar, die gestrichelten Linien diejenigen Geraden, welche für die Isochromaten aus der Wienschen Gleichung folgen würden.

Hier treten die Abweichungen zwischen Beobachtung und Theorie noch viel stärker hervor, als bei unseren früheren Versuchen, sie gehen bis zu  $60\,^{\circ}/_{0}$  des beobachteten Wertes der Energie und sind durch Versuchsfehler unmöglich zu erklären. Die schon früher von uns gefundenen Abweichungen werden also durch diese Experimente vollkommen bestätigt, und es ist zweifellos erwiesen, daß die Wiensche Gleichung nicht den richtigen Ausdruck für die Kirchhoffsche Funktion  $S_{\lambda}$  darstellt. Dieses Resultat wurde auch durch Versuche von Rubens und Kurlbaum bestätigt, welche mit Hilfe der Methode der Reststrahlen Wellen bis zur Länge von  $50\,\mu$  untersuchen konnten.

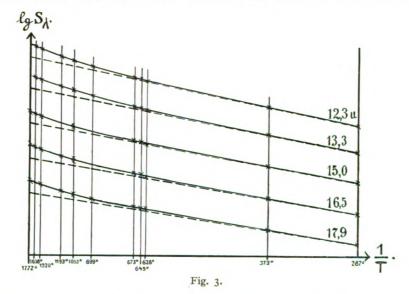
Jetzt beugte sich die Theorie dem Experiment. Planck gab eine neue Spektralgleichung an, von der Form:

$$S_{\lambda} = \frac{C}{\lambda^{5} \left(e^{\frac{c}{\lambda T}} - 1\right)}$$

Wie Sie sehen, m. H., ist der Unterschied zwischen dieser Gleichung und der Wienschen äußerlich ein sehr geringer, beide Formeln unterscheiden sich nur durch den im Nenner der Planckschen Gleichung in der Klammer stehenden Zusatz – I. Aber diese Eins ist nicht ganz

so harmlos, wie sie aussieht. Freilich so lange die Größe  $e^{\overline{kT}}$  einen großen Wert hat, 100 oder gar 1000 und mehr, kommt es wenig oder gar nicht darauf an, ob ich von diesem Werte noch die Zahl I abziehe

oder nicht. Je kleiner aber  $e^{\frac{i}{\lambda}T}$  wird, je mehr sich dieser Wert selbst dem Werte i nähert, desto mehr tritt der Einfluß dieser Planckschen Eins hervor und desto mehr differieren die nach der Planckschen



Gleichung berechneten Werte der Strahlungsfunktion  $S_{\lambda}$  von den aus der Wienschen Gleichung folgenden. Es läßt sich nun leicht zeigen, daß die Konstante  $\epsilon$  der Planckschen Gleichung in einer sehr einfachen Beziehung steht zu der Konstante A der Gleichung (2):

$$\lambda_{\max} \cdot T = A$$
.

Es ist nämlich:

$$c = 4,965.A$$

oder da wir A = 2940 gefunden hatten:

$$c = 14600.$$

Für nicht allzu große Werte von  $\lambda T$  ist also der Unterschied zwischen der Planckschen und der Wienschen Gleichung sehr gering. Für

 $\lambda T = 3000$  würde  $e^{\lambda T} = 130$  sein. Hier würde also die Subtraktion der Eins den Wert von  $S_{\lambda}$  um weniger als  $1^{0}/_{0}$  vermindern. Für die

höchste von uns beobachtete Temperatur und die größte Wellenlänge geht aber  $\lambda T$  bis zum Werte von etwa 30000, also ist  $\frac{c}{\lambda T} = 0.5$ ,  $e^{\overline{\lambda}T} = 1.65$ . Wenn wir hiervon Eins abziehen, so verringert sich der Wert der Größe  $S_{\lambda}$  beinahe auf  $\frac{1}{3}$  des nach der Wienschen Gleichung berechneten.

Planck stellte seine Gleichung zunächst auf Grund unserer Versuche auf, brachte sie aber später in eine interessante theoretische Beziehung zur Thermodynamik. Dies führte ihn dazu, aus den Versuchen über die schwarze Strahlung Werte für die absolute Masse eines Atoms und die Größe des elektrischen Elementarquantums abzuleiten, welche mit den auf ganz anderen Grundlagen gefundenen Zahlen der Größenordnung nach gut übereinstimmen.

Im Jahre 1901 hat auch Paschen neue Versuche veröffentlicht, nach denen er die Plancksche Gleichung mit derselben Genauigkeit bestätigt findet, mit welcher er früher die Wiensche Gleichung als richtig gefunden hatte.

So war endlich volle Harmonie zwischen Experiment und Theorie hergestellt. Die Plancksche Gleichung steht mit der Erfahrung in so guter Übereinstimmung, daß sie mindestens mit sehr großer Annäherung als der mathematische Ausdruck der Kirchhoffschen Funktion  $S_{\lambda}$  gelten kann. Ihr Verlauf wird graphisch durch unsere Kurven (Fig. 2) dargestellt.

Somit war das Ziel erreicht, welches Kirchhoff einst der Forschung gestellt hatte. Wie steht es nun mit der Erwartung, welche Kirchhoff ausgesprochen hat, der Erwartung, daß nach Erreichung dieses Ziels sich die ganze Fruchtbarkeit seines Gesetzes zeigen werde? Noch ist die Zeit, welche seit der Begründung der Strahlungsgesetze verflossen ist, zu kurz, als daß schon alle Konsequenzen aus der neuen Erkenntnis hätten gezogen werden können. Aber schon ein Überblick über das bisher Erreichte wird Ihnen hoffentlich zeigen, daß die Voraussagung Kirchhoffs nicht unberechtigt war.

#### II. Anwendungen der Strahlungsgesetze.

1. Strahlungstheoretische Temperaturskala. Die wichtigsten Anwendungen der Strahlungsgesetze beziehen sich bisher auf das Gebiet der Messung hoher Temperaturen. Hier fehlte es bisher überhaupt noch an einer brauchbaren Grundlage für die Messung, da die im Gebiete tieferer Temperaturen benutzte Temperaturskala hier versagt.

Die absolute, von Sir William Thomson definierte thermodynamische Temperaturskala hat ja bisher nur eine rein theoretische Bedeutung; tatsächlich beruht die wissenschaftliche Temperaturmessung auf der Ausdehnung der Gase. Bei hohen Temperaturen aber stößt die Anwendung des Gasthermometers auf große Schwierigkeiten, und es ist bisher noch nicht gelungen, exakte Messungen nach der gasthermometrischen Skala bei Temperaturen über 1150° C. auszuführen. Andere

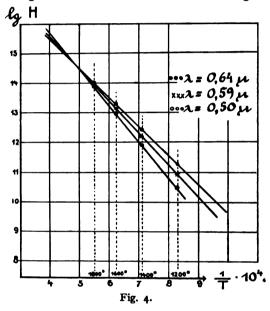
thermometrische Methoden, z. B. die thermoelektrische, lassen sich zwar bis zu erheblich höheren Temperaturen mit großer Genauigkeit durchführen, sind aber nur durch Extrapolation einer empirischen Formel an die gasthermometrische Skala angeschlossen. Auch hat die experimentelle Meßbarkeit der Thermokraft eine Grenze nicht bloß an dem Schmelzpunkt der benutzten Metalle, sondern auch in dem Umstand, daß alle als Isolatoren dienenden Substanzen bei hohen Temperaturen gute Leiter der Elektrizität werden. Dadurch wird die Messung der elektromotorischen Kräfte bei hohen Temperaturen untunlich. fehlte somit bisher für das Gebiet der hohen Temperaturen eine brauchbare Meßmethode, deren Angaben auf die gasthermometrische Skala bezogen sind, alle Temperaturangaben über 1150° C. hinaus waren bisher unsicher und beruhten auf bloßer Extrapolation. Hier scheinen die Strahlungsgesetze in erster Reihe berufen einzugreifen, denn die Strahlung ist die unmittelbarste, ich möchte sagen natürlichste Wirkung der Temperatur.

Bisher sind wir darauf ausgegangen die Strahlungsgesetze zu finden, wir haben die uns noch unbekannten Beziehungen zwischen der schwarzen Strahlung und der uns bekannten, nach der gasthermometrischen Skala gemessenen Temperatur aufgesucht. Jetzt, wo wir die Strahlungsgesetze kennen, können wir umgekehrt aus der Strahlung, die wir messen, die uns unbekannte, auf andere Weise nicht bestimmbare Temperatur finden. Wir können jedes der oben besprochenen Gesetze 1, 2 und 3 zur Grundlage einer Meßmethode für die Temperatur machen. Wir haben diese Gesetze gefunden und ihre Konstanten  $\sigma$ , A und B bestimmt, indem wir die Temperatur nach der gasthermometrischen Skala maßen. Wenn wir diese Gesetze also zur Temperaturbestimmung benutzen, so müssen alle drei Methoden gleiche Resultate ergeben, so lange wir uns in dem Gebiet bewegen, in welchem die gasthermometrische Skala brauchbar ist. Wie steht es aber, wenn wir über dieses Gebiet hinausgehen und zu Temperaturen gelangen, bei denen die gasthermometrische Skala nicht mehr anwendbar ist? Die Strahlungsgesetze sind nicht nur Resultate des Experiments, sondern die Beziehungen zwischen der schwarzen Strahlung und der absoluten Temperatur sind auch theoretisch so wohl begründet, daß man wohl berechtigt ist, sie als Naturgesetze zu betrachten, die nicht bloß für das Temperaturintervall gelten, für welches sie experimentell erwiesen sind, sondern für alle Temperaturen überhaupt. Wenn das richtig ist, muß sich für die Temperatur eines schwarzen Körpers nach allen drei Methoden der gleiche Wert ergeben, wie hoch diese Temperatur auch sein mag.

Außer den oben genannten Gesetzen gibt es noch beliebig viele Beziehungen zwischen der schwarzen Strahlung und der Temperatur, von denen jede zur Grundlage einer Meßmethode gemacht werden kann; diese Beziehungen ergeben sich aus der Planckschen Spektralgleichung.

Unter ihnen ist besonders günstig und auch durch die Theorie gestützt die spektralphotometrische Methode. Wir haben schon die Iso-Zeitschr. s. wiss. Phot. 1.

chromaten kennen gelernt, d. h. Kurven, welche darstellen, wie die Intensität der Strahlung einer Wellenlänge mit der Temperatur sich ändert. Im Gebiet des sichtbaren Spektrums ist es nicht nötig, zur Gewinnung dieser Kurven die Energie mit dem Spektrobolometer zu messen, sondern es genügt, die Helligkeit mit Hilfe des Spektralphotometers festzustellen, wie dies zuerst von Paschen und Wanner geschehen ist. Man bringt den schwarzen Körper vor den Spalt eines Spektralphotometers und mißt die Intensität für die gleiche Farbe bei verschiedenen Temperaturen im Vergleich mit einer beliebig gewählten konstanten Lichtquelle. Trägt man die Resultate dieser Messung wieder so auf,



daß man den Logarithmus der Helligkeit als Funktion von  $\frac{1}{T}$  darstellt, so ist zu erwarten, daß diese Kurven nicht wie bei den langen Wellen gekrümmt sind, sondern daß sie vollkommen geradlinig verlaufen. Denn im sichtbaren Spektrum ist  $\lambda$  so klein, daß das Produkt  $\lambda T$  erst für die Temperatur von  $T=5000^{\circ}$  den Wert 3000 überschreitet. Daher weicht hier die der Planckschen Gleichung entsprechende Isochromate von der geradlinigen, durch die Wiensche Gleichung geforderten Gestalt, nur verschwindend wenig ab. In Fig. 4 sind diese spektralphotometrischen Isochromaten des schwarzen Körpers für einige Wellenlängen nach unseren Versuchen dargestellt und zeigen sich in der Tat als vollkommen geradlinig. Aus ihnen läßt sich übrigens die Konstante c der Planckschen Gleichung berechnen und ergibt sich im Mittel

$$c = 14580,$$

also in vorzüglicher Übereinstimmung mit dem oben aus den bolometrischen Versuchen gewonnenen Werte 14600.

Diese Isochromaten nun, von welchen wir wie gesagt, annehmen können, daß sie bis zu einer Temperatur von 5000 weiter geradlinig verlaufen, kann man ebenfalls zur Bestimmung der Temperatur des schwarzen Körpers oberhalb des dem Gasthermometer zugänglichen Temperaturgebietes benutzen. Man mißt spektralphotometrisch für eine Wellenlänge, deren Isochromate vorher bestimmt ist, die Helligkeit und sucht den Punkt der betreffenden Isochromate auf, dessen Ordinate dem Logarithmus der gemessenen Helligkeit entspricht. Die Abszisse dieses Punktes gibt dann den reziproken Wert der Temperatur des schwarzen Körpers an.

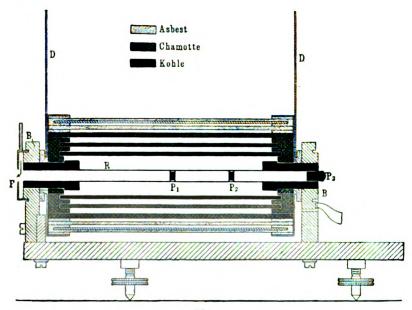


Fig. 5.

Außer den vorhin erwähnten drei Methoden haben wir diese als vierte herangezogen, um Temperaturbestimmungen des schwarzen Körpers bis zu möglichst hohen Temperaturen auszuführen und die Resultate der verschiedenen Methoden mit einander zu vergleichen.

Zu diesem Zwecke bedurften wir eines schwarzen Körpers, der bis zu höheren Temperaturen brauchbar ist, als die früher benutzten Körper. Dies wurde durch einen elektrisch geglühten Kohlekörper erreicht, der in Fig. 5 dargestellt ist. Der strahlende Hohlraum wurde durch ein Kohlerohr R von 1,2 mm Wandstärke, 34 cm Länge und 1 cm inneren Durchmesser gebildet, in welches als Rückwand des Strahlungsraums ein Kohlepfropfen  $P_1$  eingeschoben war. Der elektrische Heizstrom durchfloß das Rohr mit Hilfe der Stromzuführungen BB. Die übrigen Rohre dienen dazu, die Hitze zusammenzuhalten und gleichzeitig das Rohr außen vor dem Verbrennen zu schützen. Damit der Sauerstoff der  $30^*$ 

Luft möglichst wenig in das Innere des Rohres eindringt, wird die Strahlungsöffnung F mit Stickstoff gespült. DD sind Kupferscheiben, welche die Hitze von den Klemmbacken BB ableiten.

Die zur Messung benutzten Apparate: Flächenbolometer, Spektralbolometer und Spektralphotometer wurden nebeneinander so aufgestellt, daß der schwarze Körper von einem zum andern mittels eines auf Schienen rollenden Wagens leicht gefahren werden konnte.

In der folgenden Tabelle sind die Resultate einer Beobachtungsreihe in zeitlicher Auseinandersolge mitgeteilt. Alle Temperaturangaben sind auf 5° abgerundet. Die mit 1, 3 und 6 bezeichneten Zahlen sind mit Hilse der spektralphotometrischen Methode gewonnen, 2, 4 und 7 mit Hilse des Flächenbolometers aus der Gleichung (1), 5 und 8 mit Hilse des Spektralbolometers aus der Intensität des Energiemaximums (Gleichung (3)). Die Temperaturbestimmungen aus der Lage des Energiemaximums nach Gleichung (2) sind nicht mit angesührt, weil diese Methode an Genauigkeit weit hinter den drei anderen zurücksteht.

Tabelle 3.

Nr.	Abs. Temp.	Methode		
1	23100	Helligkeit		
2	2325	Gesamtstrahluug		
3	2320	Helligkeit		
4	2330	Gesamtstrahlung		
	2330	Energiemaximum		
5 6	2330	Helligkeit		
7	2345	Gesamtstrahlung		
8	2320	Energiemaximum		

Die Übereinstimmung der nach den verschiedenen Methoden gefundenen Temperaturen ist eine so gute, daß damit die Gültigkeit der zugrunde gelegten Strahlungsgesetze bis zu 2300° abs. als bestätigt gelten darf. Die vorhandenen kleinen Abweichungen sind nicht nur durch die unvermeidlichen Beobachtungsfehler zu erklären, sondern zum Teil durch einen nahe regelmäßigen Temperaturgang des Kohlekörpers hervorgerufen.

Da die unseren Versuchen zugrunde gelegten Strahlungsgesetze auf der gasthermometrischen Temperaturskala aufgebaut sind, insofern ja die Konstanten der Apparate auf diese Skala bezogen wurden, so kann man schließen, daß man für die Temperatur des Kohlekörpers den gleichen Wert finden würde, wenn es gelänge, sie direkt mit einem idealen, von allen Fehlern freien Gasthermometer zu messen. Damit ist die Grenze der exakten Temperaturmessung um fast 1000° erweitert.

In diesem Sinne sind die Gasthermometrie und die Strahlungsmessung am schwarzen Körper gleichberechtigte Methoden, die sich in praktischer Beziehung ergänzen, insofern die eine bei den niederen, die andere bei den höheren Temperaturen voll zur Geltung kommt.

Konsequenter aber und logisch einfacher ist es, von der gasthermometrischen Skala hier ganz abzusehen und die absolute Temperatur direkt durch die schwarze Strahlung zu desinieren. So gewinnt man eine neue, strahlungstheoretische Temperaturskala. Diese ist in demselben Sinne eine absolute, wie die thermodynamische, da die schwarze Strahlung nicht von der Natur irgend eines Stosses abhängt, sondern den stabilen Gleichgewichtszustand der reinen Temperaturstrahlung darstellt.

Definiert man die absolute Temperatur dadurch, daß man sie proportional setzt der vierten Wurzel aus der Gesamtstrahlung, und nimmt man die konventionelle Festsetzung hinzu, daß die Temperaturdifferenz zwischen dem Siedepunkt und dem Gefrierpunkt des Wassers 100° beträgt, so stimmen die Angaben der neuen Skala mit denen der thermodynamischen und der gasthermometrischen Skala überein.

Dieses experimentelle Resultat folgt auch aus der Theorie, da Boltzmann das Stefansche Gesetz als Folgerung aus dem zweiten Hauptsatz der Thermodynamik hergeleitet hat. Will man die Beziehungen auf die Fundamentalpunkte vermeiden, um die Definition von den Eigenschaften irgend welcher Substanzen unabhängig zu machen, so kann man z. B. festsetzen, daß die in einem Kubikzentimeter der schwarzen Strahlung von der absoluten Temperatur 1 enthaltene Energie eine festgesetzte Größe besitze. Die Temperaturgrade dieser Skala würden nach Messungen von F. Kurlbaum gleich denen der Celsiusschen Temperaturskala werden, wenn man diese Größe gleich 7,06.10<sup>-15</sup> Erg. setzt. Vor der älteren thermodynamisch definierten Temperaturskala hat die strahlungstheoretische den Vorzug, daß sie nicht bloß eine theoretische Bedeutung, besitzt, sondern daß man gemäß der Definition die Messung auch prak isch ausführen kann.

2. Messung der Temperatur mit Hilfe der Strahlung. Direkt nach der strahlungstheoretischen Skala bestimmbar ist nur die Temperatur eines schwarzen Körpers, genau so, wie wir mit Hilfe irgend eines Thermometers direkt nur die Temperatur dieses Thermometers bestimmen können. Zur Bestimmung der Temperatur anderer Körper, z. B. eines in der Technik verwandten Schmelzosens müssen wir einen nach Art des schwarzen Körpers konstruierten Hohlraum an die Stelle bringen, deren Temperatur wir messen wollen oder wir können andere Apparate, Thermoelemente oder dgl. anwenden, welche mit einem schwarzen Körper geaicht worden sind.

Aber auch ohne solche Hilfsmittel können wir, wenn keine zu große Genauigkeit erfordert wird, auch bei nicht schwarzen Körpern von ihrer Strahlung direkt auf die Temperatur schließen, und das ist besonders wichtig für solche Körper, bei welchen die oben erwähnten Hilfsmittel sich nicht anwenden lassen.

Um einen Maßstab für die Zulässigkeit solcher Schlüsse zu gewinnen, haben wir die Strahlungseigenschaften einer Substanz untersucht, welche sehr stark reflektiert, also vom schwarzen Körper weit entfernt ist. Als solche wählten wir blankes Platin. Ein dünnes Platinblech, vom elektrischen Strom durchflossen, diente als Strahler, seine Temperatur wurde durch ein Thermoelement sehr genau gemessen. Seine Energiekurven wurden mit Hilfe des Spektralbolometers genau so gewonnen, wie früher die des schwarzen Körpers. Dabei ergab sich analog früheren Resultaten von Paschen, jedoch im einzelnen mit starker Abweichung von dessen Messungen, daß auch für Platin die Gleichung (2) gilt, auch hier ist

$$\lambda_{\max} \cdot T = \text{constans},$$

aber die Konstante hat hier den Wert 2630, nicht wie beim schwarzen Körper 2940.

Wenn also eine Substanz Strahlungseigenschaften besitzt, welche zwischen denen des Platins und des schwarzen Körpers liegen, mit anderen Worten, wenn sie weniger schwarz ist als der schwarze Körper, aber nicht so selektiv reflektiert wie Platin, so kann man wohl annehmen, daß das Produkt  $\lambda_{\max} \cdot T$  für sie einen Wert hat, welcher zwischen 2630 und 2940 liegt. Beobachtet man also die Energiekurve der strahlenden Substanz und bestimmt die Wellenlänge  $\lambda_{\max}$  des Energiemaximums, so würde man eine zu hohe Temperatur finden, wenn man setzt

$$T=\frac{2940}{\lambda_{\max}},$$

eine zu niedrige, wenn man setzt

$$T = \frac{2630}{\lambda_{\max}}.$$

Die wahre Temperatur wird also zwischen diesen beiden Grenzwerten liegen. Unter der Voraussetzung, daß die in den nachfolgend aufgeführten gebräuchlichen Lichtquellen leuchtenden Substanzen der angeführten Bedingung genügen, haben wir auf diesem Wege Maximalund Minimaltemperaturen einiger Lichtquellen gefunden, zwischen denen die wahre Temperatur liegen würde. Diese Zahlen sind in der folgenden, einen provisorischen Charakter tragenden Tabelle angegeben.

Tabelle 4.

			λmax	$I_{\mathrm{max}}$	$T_{\min}$
Bogenlampe			ο,7 μ	4200° abs.	3750° abs.
Nernstlampe			1,2	2450	2200
Gasglühlicht			1,2	2450	2200
Glühlampe .			1,4	2100	1875
Kerze			1,5	1960	1750

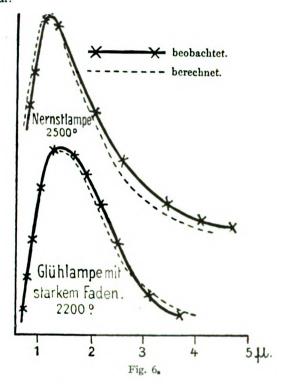
Diese Angaben beziehen sich auf normale Glühzustände.

Die Nernstlampe und eine starkfadige Glühlampe haben wir auch bei anderen Glühzuständen untersucht, welche durch die Stromstärke und Spannung definiert und festgehalten waren.

Bei allen untersuchten Lichtquellen zeigt die Form der Energiekurve in der Nähe des Maximums eine große Annäherung an die des schwarzen Körpers.

Als Beispiel hierfür möchte ich Ihnen die beobachtete und die für einen schwarzen Körper der in der Figur angegebenen Temperatur berechnete Kurve für einen gewissen Glühzustand der Nernstlampe und der starkfadigen Glühlampe zeigen (Fig. 6). Da, wo bei letzterer die beobachtete Kurve unter die theoretische sinkt, setzt die Absorption der Glashülle ein, wie besondere Versuche gezeigt haben.

Zwar liegen die Grenzwerte dieser Temperaturbestimmung ziemlich weit auseinander; dafür ist aber auch die Wahrscheinlichkeit sehr groß, daß sie den wahren Wert einschließen. Dabei bitte ich Sie zu berücksichtigen, daß es sich hierbei zum großen Teil um Lichtquellen handelt, über deren Temperatur bisher auf andere Weise als durch die Untersuchung der Strahlung auch kein annähernder Außschluß zu erhalten war.



Welcher Anwendungen diese Methode noch fähig ist, dafür gibt der Versuch Hackanyis eine aussichtsvolle Perspektive, welcher auf diese Weise die Temperatur einiger Fixsterne gemessen hat. Das bemerkenswerte Resultat dieser Untersuchung ist, daß man die Temperatur der Fixsterne weit überschätzt hat, und daß die der heißesten von ihnen die Sonnentemperatur, welche etwa 6000 beträgt, nur um wenige tausend Grad übertreffen dürfte.

Die Fehlergrenze unserer Methode würde eine kleinere werden, sobald man wüßte, ob der untersuchte Körper in seinen Strahlungseigenschaften mehr dem schwarzen Körper oder dem blanken Platin ähnelt. Wir haben einige Methoden angegeben, welche auch diese

schwierige Frage zu entscheiden geeignet sein dürften, bisher aber sind sie noch nicht zur Ausführung gelangt.

Aber auch ohne die Schwärze der Strahlungskörper zu kennen, kann man in manchen Fällen die Fehlergrenzen verkleinern durch Anwendung der spektralphotometrischen Methode, welche wir schon bei der Temperaturbestimmung des schwarzen Körpers kennen gelernt haben. Diese Methode, welche Wanner schon zur Bestimmung der Temperatur der Bogenlampe und der Zirkonlampe angewandt hatte, ehe die Prinzipien der Methode genügend gestützt und erkannt waren, haben wir weiter ausgebildet, indem wir auch hier die Strahlung des blanken Platins zum Vergleich herangezogen haben. Wir haben die Temperatur eines glühenden Platinbleches einmal mit dem Thermoelement bestimmt, andererseits nach der oben angegebenen Methode durch die Isochromaten des schwarzen Körpers, wobei richtige Werte nur zu erwarten wären, falls die Strahlung des Platins mit der des schwarzen Körpers übereinstimmen würde. Man muß auf diese Weise notwendig eine zu niedrige Temperatur finden. Die Differenz zwischen der wahren und der photometrisch bestimmten Temperatur des Platins beträgt bei 1100° abs. etwa 42° bei 1875° abs. 110°. Die Fehler dieser Temperaturbestimmung sind also selbst bei einem Körper wie Platin, dessen Strahlung an keiner Stelle der Isochromaten die Hälfte derjenigen des schwarzen Körpers erreicht, nicht so sehr groß. Weit geringer müssen sie bei Körpern sein, welche dem schwarzen näher liegen und diese Methode würde bei den in der Technik gebräuchlichen Schmelzösen, bei denen das Prinzip des schwarzen Körpers nahezu erfüllt ist, ziemlich richtige Resultate geben. Diese Methode liegt den neueren für die Technik konstruierten optischen Pyrometern zu Grunde, welche jetzt mit Hilfe der Gesetze des schwarzen Körpers bis 5000 richtig geaicht werden können.

Bei nicht schwarzen Körpern kann man beide Methoden vereint anwenden. Wir hatten früher eine starkfadige Glühlampe bei verschiedenen Glühzuständen, gegeben durch Volt und Ampère, bolometrisch untersucht und die Temperatur zwischen die beiden Grenzwerte eingeschlossen. Später haben wir dieselbe Lampe bei denselben Glühzuständen spektralphotometrisch untersucht und so eine neue Minimaltemperatur gefunden, welche wahrscheinlich nicht weit von der richtigen liegt. Die Zahlen sind in der folgenden Tabelle angegeben:

Tabelle 5.

Glühzustand	Spektralphotometr.	Spektralbolometer		
Granzastand	T	$T_{\max}$	$T_{\min}$	
9,46 Amp. 12,5 Volt	1770° abs.	1840° abs.	1640° abs.	
12,87 Amp. 16,3 Volt	2050	2100	1879	
25,12 Amp. 20,0 Volt	2200	2300	2055	

Da man über die Schwärze der Glühlampenkohle nichts weiß, so kann man mit Sicherheit nur aussagen,  $da\beta$  die wahre Temperatur zwischen dem bolometrisch bestimmten Werte  $T_{\rm max}$  und dem photometrischen Werte liegt. Nimmt man die Mittel aus diesen beiden Werten, so kann man sicher sein, keinen Fehler größer als 35°, 27° und 50° gemacht zu haben. Diese Versuche, die Gesetze der Strahlung für die Temperaturbestimmung nutzbar zu machen, befinden sich wie gesagt noch im Anfangsstadium, lassen aber für die Zukunft weitere Resultate erhoffen.

3) Ausblick auf die Leuchttechnik. In noch höherem Maße gilt dies von denjenigen Folgerungen aus den Strahlungsgesetzen, die uns darüber Aufschluß geben sollen, in welcher Richtung eine Verbesserung unserer künstlichen Lichtquellen zu erstreben ist. Wenn wir nochmals unsere Kurven (Fig. 2) betrachten, so sehen wir, daß der bei weitem größte Teil der Energie in dem Gebiete der ultraroten Strahlen liegt, für welche unser Auge blind ist. Im sichtbaren Gebiet, welches zwischen den Wellenlängen 0,4 nnd 0,8 \(\mu\) liegt, ist die Energie so gering, daß sie sich bei unserer Versuchsanordnung der Meßbarkeit entzog. Aus dem Verlauf der Kurven ist ersichtlich, daß die Energie der sichtbaren Strahlen bei allen beobachteten Temperaturen nur einen sehr kleinen Bruchteil der Gesamtenergie beträgt. Dabei wird die Energie eines Spektralbezirks gemessen durch die Größe der Fläche, welche von der Abszissenaxe, der Kurve und den beiden Ordinaten eingeschlossen wird, welche den betreffenden Spektralbezirk begrenzen. Daß unser Auge die so viel größere Intensität der ultraroten Strahlen nicht wahrnehmen kann, dagegen die so viel schwächeren Lichtstrahlen als Licht großer Helligkeit empfindet, das liegt in der physiologischen Beschaffenheit des Auges begründet. Der Zweck unserer Lichtquellen ist, möglichst viel sichtbare Energie zu spenden, die dabei gleichzeitig ausgesandte ultrarote Strahlung ist ein unnützer Ballast, und die Lichtquelle wird daher um so zweckmäßiger sein, je geringer die Intensität der ultraroten Strahlung im Verhältnis zu der der sichtbaren Strahlung ist. Unsere Kurven zeigen, daß ein schwarzer Körper eine sehr ungünstige Lichtquelle darstellt, die ausgesandte Strahlung, deren Energie durch Zuführung von äußerer Energie durch den elektrischen Strom oder durch Verbrennungswärme fortwährend ersetzt werden muß, besteht nur zum geringsten Teil in nützlicher Lichtstrahlung, zum größten Teil in unzweckmäßiger Wärmestrahlung. würde daher für die Beleuchtungstechnik von der größten Wichtigkeit sein, eine Substanz zu besitzen, die sich in dieser Beziehung ganz anders verhielte, wie der schwarze Körper, die zwar ebenso viel Licht aussendet wie ein solcher, dabei aber für alle unsichtbaren Strahlenarten ein Emissionsvermögen besitzt, welches Null oder wenigstens sehr klein ist. Ob ein solcher idealer Leuchtkörper möglich ist, das möchte ich nicht entscheiden: sicher aber ist, daß es Substanzen gibt, welche in dieser Beziehung günstiger sind, als der schwarze Körper. Das ist z. B. schon bei Platin der Fall, auch bei der Kohle der Glühlampe, und die Vorzüge der Osmiumlampe scheinen ebenfalls im wesentlichen auf den günstigen Emissionseigenschaften dieses Metalls zu beruhen. Jedenfalls wäre es eine lohnende Aufgabe für die Herren Chemiker nach Substanzen zu fahnden, die dem idealen Leuchtkörper möglichst nahe kommen. Vielleicht aussichtsreicher jedoch ist der Weg, anstatt der Temperaturstrahlung Luminescenzerscheinungen zur Lichterzeugung zu benutzen, bei denen die ganze Energie der Strahlung häufig auf kleine Spektralgebiete beschränkt ist. Ein erster Schritt in dieser Richtung ist mit der farbigen Bogenlampe getan, bei der die elektrisch lumineszierenden Gase wenigstens einen Teil des Leuchteffekts hergeben.

Aber auch wenn wir bei der Temperaturstrahlung bleiben, steht noch ein anderer Weg zur Vervollkommnung der Leuchttechnik offen, der vielleicht für die nächste Zukunft die größte Aussicht auf Fortschritt gewährt. Die Energiekurven ebenso wie die Plancksche Gleichung zeigen, daß das Verhältnis der sichtbaren Energie zur unsichtbaren beim schwarzen Körper und daher bei allen Temperaturstrahlern desto günstiger wird, je höher die Temperatur steigt. Während die Gesamtstrahlung mit der vierten Potenz der absoluten Temperatur zunimmt, wächst die Lichtemission bei der Temperatur von 1900 etwa mit der 14. Potenz der Temperatur. Eine kleine Temperaturerhöhung vermag also die Lichtemission außerordentlich zu steigern, während die Gesamtemission viel langsamer wächst. Der Nutzeffekt der Lichtquelle steigt daher enorm mit wachsender Temperatur. Darauf beruht der Vorzug der elektrischen Bogenlampe vor der Glühlampe, des Gasglühlichts vor dem gewöhnlichen Gaslicht. Um Ihnen diesen Einfluß der Temperatur deutlich zu machen, habe ich hier eine gewöhnliche Glühlampe aufgestellt, welche bei 45 Volt normal brennt. Diese Lampe habe ich an den Zentralenstrom von 110 Volt angeschlossen. Durch vorgeschaltete Widerstände können wir den Strom regulieren, dessen Spannung und Stärke hier an diesem Volt- und Ampèremeter sichtbar sind. Daß ich Ihnen den Versuch in dieser Anordnung hier vorführen kann, verdanke ich der Liebenswürdigkeit der Firma Siemens & Halske in Berlin. Ich bringe jetzt die Lampe auf die normale Spannung von 45 Volt, dabei hat sie 16 Kerzen. Die Stromstärke beträgt, wie Sie am Ampèremeter ablesen können, jetzt 1,3 Ampère, der Energieverbrauch ist also 45. 1,3 = 58,5 Watt. Jetzt schalte ich allmählich immer mehr Widerstand aus, und Sie sehen wie die Helligkeit außerordentlich stark zunimmt. Die Lampe strahlt ein blendendes Licht aus, Sie halten sich alle die Hand vor die Augen und bemerken, daß diese kleine Glühlampe das ganze Auditorium hell erleuchtet. Wir haben jetzt, wie Sie sehen, 95 Volt und 3 Amp., also 285 Watt. Der Energieverbrauch ist also gegen vorhin im Verhältnis von 58,5 zu 285. also etwa auf das 5-fache gestiegen. Um wie viel ist nun die Helligkeit gestiegen? Wir könnten die jetzige Kerzenzahl durch Photometrie feststellen, wie das bei ähnlichen Versuchen schon geschehen ist. Wir können sie aber auch mit einiger Annäherung aus den Ergebnissen der Strahlungsbeobachtungen berechnen. In dem höchsten Zustande des Glühens, dessen eine Glühlampe fähig ist, und der jetzt etwa erreicht ist, beträgt die Temperatur nach Messungen von Holborn und Kurlbaum etwa 3000° abs., im Normalzustand nach unseren Messungen etwa 2000°. In diesem Temperaturintervall wächst die Helligkeit etwa mit der 12. Potenz der Temperatur. Also ist die Helligkeit gewachsen

im Verhältnis von 213 zu 313 oder auf das 130-fache. Dem 5-fachen Energieverbrauch steht also eine 130-fache Helligkeit gegenüber und der Nutzeffekt ist im Verhältnis von 5 zu 130, also auf das 26-fache gestiegen. In diesem Zustande stellt die Lampe die billigste künstliche Lichtquelle dar, die es überhaupt gibt, wenn wir bloß die augenblicklichen Betriebskosten pro Kerze in Rechnung ziehen. Aber freilich dauert dieses billige Licht nicht lange, die Kohle zerspratzt, und Sie sehen, die Lampe ist soeben erloschen. Diese scheinbar so billige Lichtquelle würde sich also in der Praxis infolge der schnellen Abnutzung sehr teuer stellen. Aber, m. H., ich glaube, Sie werden aus diesem Versuche entnommen haben, daß es sich der Mühe lohnen würde, die Glühlampe so zu verbessern, daß der Kohlesaden oder eine andere als Glühkörper dienende Substanz eine erheblich höhere Temperatur aushalten könnte, als bisher. Das würde einen wichtigen Fortschritt auf dem Gebiete der elektrischen Beleuchtung bedeuten, und hier ist mit einer verhältnismäßig geringen Temperatursteigerung ein sehr großer Erfolg zu erzielen. Die Erfindung der Nernstlampe ist ein erster Schritt auf diesem aussichtsvollen Wege.

Damit, m. H., möchte ich schließen. Ich hoffe Ihnen gezeigt zu haben, daß das schon so lange beackerte und scheinbar ausgesogene Feld der gewöhnlichen Licht- und Wärmestrahlung sich bei systematischer Bearbeitung doch noch dankbar erwiesen hat, und so dürfen wir wohl hoffen, von ihm auch noch in Zukunft manche schönen Früchte zu ernten, nützlich nicht nur für die Wissenschaft, sondern auch für die Technik und das Leben.

(Eingegangen am 21. November 1903.)

## Über die Fähigkeit gewisser Alkalisalze organischer Säuren, die Beständigkeit von Bichromatpräparaten zu erhöhen.

Vortrag, gehalten auf dem Kongreß für angewandte Chemie zu Berlin, Juni 1903, von R. Namias in Mailand.

(Aus dem Französischen übersetzt von K. Schaum.)

Bekanntlich konservieren sich Mischungen von kolloidalen Substanzen und Alkalibichromat sehr schlecht. Der Vorgang des Unlöslichwerdens, der sich im Licht vollzieht, tritt, wenn auch sehr viel langsamer, auch im Dunkeln ein. Dies bildet einen ernsten Übelstand für Kohle- und Gummidruck und für alle photomechanischen Druckverfahren.



Um die Beständigkeit von Bichromatpräparaten zu erhöhen, habe ich versucht, ihnen Alkalisalze organischer Säuren hinzuzufügen. Meine Versuche sind bisher ausgeführt worden mit Alkalisalzen (hauptsächlich Natriumsalzen) der Essig-, Bernstein-, Wein-, Milch-, Anstatt das Kohlepapier in einer ein-Zitronen- und Oxalsäure. fachen Lösung von Bichromat zu sensibilisieren, sensibilisierte ich es in einer 3<sup>0</sup>/<sub>0</sub> igen Lösung von Bichromat, welche 2-3<sup>0</sup>/<sub>0</sub> von jedem der genannten Salze enthielt. Von diesen Salzen zeigen einige weder eine erkennbare konservierende Wirkung, noch eine solche als Beschleuniger der Veränderung. Das sind die essigsauren und die bernsteinsauren Salze. Das Papier zeigt nach einigen Tagen eine weniger dunkle Farbe als das Vergleichspapier (welches nur mit Bichromat hergestellt war); aber bei der Entwicklung mit heißem Wasser bemerkt man kaum irgend einen Vorzug. Von den anderen Salzen üben einige eine beträchtliche reduzierende Wirkung auf das Bichromat aus und, anstatt die Beständigkeit zu erhöhen, beschleunigen sie die Veränderung. Das sind die weinsauren und besonders die milchsauren Salze. Das Papier dunkelt sehr viel schneller als das Vergleichspapier. Vielleicht könnte man die milchsauren Salze als chemische Sensibilisatoren in der Bichromatschicht verwenden, denn sie beschleunigen auch die Veränderungen im Licht. Von den anderen Salzen schließlich erhöhen die neutralen Oxalate und besonders die neutralen zitronensauren Salze die Beständigkeit in sehr hohem Maße. Das mit einem dieser Salze hergestellte Kohlepapier läßt sich nach einmonatlichem Aufbewahren fast ebenso entwickeln, wie frisch in einem gewöhnlichen Bad sensibilisiertes, und nach zwei Monaten gelingt die Entwicklung auch noch. Für den Anblick erscheint das ein zitronensaures Salz enthaltende Papier nach einem Monat fast ohne sichtbare Veränderung; das mit Oxalat hergestellte dunkelt ein wenig, aber ohne die Entwicklung zu beeinflussen.

Wie kann man die Wirkungsweise dieser Salze erklären?

In einer Mitteilung über die Wirkung von Chromverbindungen auf Gelatine, welche ich im Jahre 1902 veröffentlicht habe, habe ich angegeben, daß die Wirkung der Chromate und Bichromate eine zweisache ist, nämlich eine oxydierende und eine gerbende. Die gerbende Wirkung wird hervorgebracht durch das Chromat des Chroms, welches sich bei der Reduktion des Alkalichromats oder -bichromats im Licht bildet. Aber derselbe Vorgang, der sich im Licht vollzieht, muß, wenn auch in viel geringerem Maße, im Dunkeln verlausen. In der nämlichen erwähnten Abhandlung habe

ich auch hervorgehoben, daß die Salze des Chroms mit organischen Säuren die Gelatine in keinem merklichen Grade unlöslich machen. Deshalb scheinen mir folgende Annahmen berechtigt:

- I. Die Alkalisalze organischer Säuren, welche mit einem schwachen Reduktionsvermögen für Bichromat begabt sind, nehmen die oxydierende Wirkung während des Aufbewahrens vornehmlich auf sich.
- II. Die Alkalisalze organischer Säuren, welche befähigt sind, das Chromat des Chroms zu zersetzen (und dazu müssen die zitronensauren und die oxalsauren Salze befähigt sein) und Alkalichromat und das Chromsalz einer organischen Säure zu liefern, verhindern die gerbende Wirkung, welche während des Aufbewahrens eintreten kann.

Wenn die zitronensauren und die oxalsauren Salze nicht in sehr beträchtlichen Mengen vorhanden sind, so können sie den Kopierprozeß im Licht nur wenig verzögern, jedenfalls aber nicht verhindern, denn es bilden sich, wie ich schon früher nachgewiesen habe, sehr basische Chromate des Chroms, welche die Gelatine in hohem Maße unlöslich machen, und von denen man annehmen muß, daß sie durch die Alkalisalze der Zitronen- und Oxalsäure nicht zersetzt werden.

(Eingegangen am I. August 1903.)

## Die elektrolytische Wirkung metallischer Teilchen In lichtempfindlichen Papieren.

Von Leo Baekeland, Yonkers-on-Hudson, U.S.A. (Aus dem Englischen übersetzt von M. Seddig, Marburg a. L.)

Für die Herstellung photographischer Papiere ist nur allerbestes Material zu gebrauchen und alle Operationen sind mit den größten Vorsichtsmaßregeln auszuführen. Trotz aller dieser Sorgfalt ereignet es sich aber sehr oft, daß Verunreinigungen in die Lagerbestände kommen und nachher den Fabrikanten photographischer Papiere viel Widerwärtigkeiten verursachen.

Unter diesen Verunreinigungen sind metallische Teilchen die schädlichsten. Sie rühren her von den verschiedensten Ursachen. Manchmal sind sie durch die Lumpen, die für das Papier verwendet wurden, hin-



eingekommen. Selbst ein sorgfältiges Sortieren kann es nicht immer verhindern, daß manche Metallstücke, wie Knöpfe, Haken oder ähnliche Objekte in die "Schläger" geraten und dort in feine Partikelchen zerrieben werden. Manchmal können eine Scharte an den "Schlägern" oder ein sich reibendes Triebwerk oder etwas hervorstehende Drähte viel Schaden verursachen, bevor die Ursache des Übels aufgedeckt wird.

Manche Papierfabrikanten benutzten mächtige magnetische Extraktoren, bei deren Anwendung die Papiermasse frei von sämtlichen Eisenpartikelchen wurde; diese magnetischen Extraktoren entfernen jedoch keine Metalle, außer Eisen.

Gleichfalls kommt es manchmal vor, daß das Bariumsulfat, mit welchem das Papier bestrichen ist, metallische Unreinigkeiten enthält. Ich habe Fälle kennen gelernt, bei denen Metallstaub hineingeriet infolge des defekten Mechanismus eines Rührapparates. Manchmal sind es Nägel, die durch die Wände des Fasses, in welches der Baryt getan wurde, hindurchreichen, rostig werden und Metallsplitter abgeben. Diese Verunreinigungen sind selten durch die ganze Masse hindurch verteilt und werden daher vollständig übersehen, wenn für eine vorläufige Analyse eine Probe dem Fasse entnommen wird.

Dies ist einer der Gründe, weshalb ich es eindringlich empfehle, alles Bariumsulfat, welches zur photographischen Papierfabrikation verwendet werden soll, zuerst mit verdünnter Schwefelsäure und danach mit gutem Wasser auszuwaschen.

Auf welchem Wege auch immer metallische Partikelchen in für photographische Zwecke bestimmte Papiere gekommen sein mögen, ihre Anwesenheit wird bald und in unangenehmer Weise empfunden nach dem Überziehen der Papiere mit der empfindlichen Silberemulsion.

In Auskopierpapieren, die lösliche Silbersalze enthalten und eine mehr oder minder stark saure Reaktion zeigen, erscheint ein jedes Metallpartikelchen als schwarzer Fleck, dessen Aussehen und Größe ganz abhängig ist von den physikalischen Zuständen des betreffenden Metallteilchens. Ist das Papier mit einer mehrfachen Barytschicht bestrichen, wie es bei den meisten Auskopierpapieren der Fall ist, so erscheint dieser schwarze Fleck erst einige Tage, nachdem die Silberemulsion aufgebracht wurde; es ist einige Zeit nötig, bis das Metallteilchen durch die Bariumsulfatschicht hindurch wirkt. Solche schwarze, metallische Flecke sind meist schon vor dem Einlegen in den Kopierrahmen sichtbar, bisweilen jedoch auch erst beim Einlegen in das Ton- oder Fixierbad.

Bei Entwicklungspapieren, welche nur unlösliche Silbersalze und wenig oder gar keine freie Säure enthalten, zeigt sich die Anwesenheit metallischer Teilchen einzig und allein nach dem Entwickeln; bis dahin erscheint die Papieroberfläche vollkommen normal. Sobald jedoch dies fehlerhafte Papier in den Entwickler hineingelegt wird, zeigen sich weiße, unentwickelte, bald große, bald kleine Flecken; manchmal sind tausende solcher weißer Flecke auf einem kleinen Flächenstücke sichtbar, wenn der Metallstaub völlig verteilt ist.

Bei jedem dieser weißen Flecke, gleichgültig ob klein oder groß, scheint aus irgend einem Grunde die Silberemulsion ihre Empfindlich-

keit verloren zu haben und deshalb der Reduktion im Entwickler nicht mehr fähig zu sein.

Auf den ersten Blick erscheint das Verhalten der Entwicklungspapiere so verschieden von dem der Auskopierpapiere unter gleichen Bedingungen, daß ich mich entschloß, dies weiter zu verfolgen, um den wahren Grund dieser Verschiedenheit zu finden. Beim Betrachten entwickelter Kopien, die solche weiße, durch metallische Verunreinigungen hervorgebrachte Flecke zeigten, unter einem Mikroskope von geringer Vergrößerung, kam ich zu dem Resultat, daß in fast allen Fällen jeder weiße Fleck im Centrum einen schwarzen Kern enthält, der in einigen Fällen sehr gut sichtbar, in anderen aber fast nicht wahrnehmbar war. Manchmal war der Kern überhaupt nicht direkt sichtbar, aber ich konnte ihn doch noch zum Vorschein bringen durch ein vorsichtiges Wegkratzen der oberflächlichen Lage mittels eines schmalen Messerchens. In solchen Fällen war das Metallteilchen in die Barytschicht eingebettet und dadurch von der empfindlichen Silberschicht getrennt. Die Wirkung dieses Metallteilchens hatte sich durch die Baryumsulfatschicht hindurch geltend gemacht, die aber selber den schwarzen Fleck verdeckte.

In einigen Fällen war ich imstande, die Art dieser Metallteilchen zu erkennen, vorausgesetzt, daß sie genügend groß waren, um unter der Lupe mittels einer Nadel herausgeholt werden zu können. Bei Behandlung mit verdünnter Säure bekamen diese Teilchen ein metallisches Aussehen wie Messing oder Kupfer; hierin bestärkt wurde ich weiterhin durch die Tatsache, daß nach teilweiser Neutralisation mit Natriumacetat und fernerem Zusetzen eines Tropfens Ferrocyankaliumlösung die charakteristische Kupferreaktion hervorgebracht wurde.

Die schließliche Folge der Gegenwart von Metallpartikelchen in einem Entwicklungspapier ist die, daß sie die angrenzende Silberemulsionslage unempfindlich machen und die Silberreduktion nach dem Aufziehen der Entwicklerlösung verhindern und so eine weiße, unentwickelte Stelle hinterlassen. Die Metallteilchen selber werden schwarz.

Um diese Erscheinung zu erklären, stellte ich folgende Hypothese auf: Ein Metallteilchen, daß sich in oder in der Nähe einer Silberemulsionsschicht befindet, wirkt wie eine kleine galvanische Zelle. Metall geht in Lösung und zieht die Silberionen an, während Chlor-, Brom- und Sauerstoffionen in der Silberemulsion frei werden. Das auf dem Metallteilchen niedergeschlagene Silber verursacht den zentralen schwarzen Punkt; die Chlor-, Brom- und Sauerstoffionen dagegen verhindern die photographische Silberreduktion an den Stellen, wo sie sich

Um die Richtigkeit dieses Gedankens zu prüfen, habe ich nun versucht, diese Erscheinungen künstlich zu erzeugen. In der Dunkelkammer wurde ein unbelichtetes Blatt Bromsilberpapier auf eine Glasplatte gelegt und dann gleichmäßig angefeuchtet mit Wasser, welches ca.  $1-2\frac{\theta}{10}$ Bromkalium enthielt. Auf die empfindliche Seite setzte ich die Enden zweier sauberen Platindrähte vorsichtig auf, und zwar in einem Abstande von ca. 3 mm. Beide Drähte waren mit einer Batterie von ca. 1,3 Volt Spannung verbunden. Der Strom wurde für etwa 20 Minuten geschlossen,

anhäufen und Anlaß zur Entstehung eines weißen Fleckchens geben.

danach die Platinelektroden entfernt, das Papier ausgewaschen und dem Lichte einer gewöhnlichen Lampe während 2—3 Sekunden ausgesetzt, bis zum beginnenden Graufärben. Das so behandelte Blatt wurde dann in gewöhnlichen Entwickler eingetaucht, wobei es bald eine graue Farbe annahm, mit Ausnahme an jenen beiden Stellen, wo die Elektrodenenden die Oberfläche berührt hatten. Die Kathode hatte einen scharfen, schwarzen Flecken hinterlassen, ganz ähnlich dem durch Metallpartikelchen hervorgerufenen. Die Stelle der Anode dagegen war durch einen weißen, kreisförmigen, unempfindlichen Flecken gekennzeichnet. Dieser Versuch wurde zu wiederholten Malen ausgeführt und immer mit demselben Ergebnis.

Auf diese Weise war ich imstande, künstlich die durch Metallteilchen verursachten Fehler hervorzurufen, jedoch mit dem Unterschiede, daß der schwarze Kern, der der elektronegativen Zone entspricht, außerhalb der elektropositiven Zone gelegen war.

W

m

je

ph Te

rat

rat

une

uno

ein

ziel

Her

Fall

lich

wen

Meth

habe

welch

ist,

direkt

meng

genau

Zweck gegebe

nach geführt

emer v liches

fordert täglich

Methode Zeitsch

D verkleir

Gegen meine Erklärung wurde der Einwand erhoben: Warum zeigen Auskopierpapiere, die Metallpartikelchen enthalten, nur schwarze Punkte und keine weißen Flecke? Dies ist aber nur scheinbar der Fall, nicht in Wirklichkeit.

Befinden sich in einem Auskopierpapiere Metallteilchen, so werden sie als schwarze Punkte angezeigt, solange als das Papier noch ganz frisch ist. Wird jedoch das Papier älter und etwas gelblich, so erscheint nach und nach die unempfindliche Zone und wird von Tag zu Tag deutlicher, bis sie ganz den auf Entwicklungspapieren beobachteten gleicht.

Diese weiße Zone läßt sich übrigens besser sichtbar machen durch Einlegen des Auskopierpapiers in verdünnten Entwickler.

Solche weiße Flecken in Entwicklungspapieren, die durch Metallteilchen verursacht waren, sind oft verwechselt worden mit Fehlerhaftigkeiten, die ganz andere Ursachen haben. Ich erinnere mich z. B. eines Falles, wo mehrere Chemiker, die solches fehlerhafte Papier untersuchten, die Flecken zurückführten auf fettige Verunreinigungen in der Emulsion, auf Staubteilchen oder größere Anhäufungen von Bromsilber von geringerer Empfindlichkeit als die übrige Silbermasse.

So oft es zweiselhaft ist, ob die weißen Flecke herrühren von metallischen Verunreinigungen, wird es sich leicht unter einer starken Lupe erweisen, da sie in diesem Falle einen schwarzen Kern inmitten der weißen Zone zeigen müssen.

Ist der schwarze Kern nicht direkt sichtbar, so kann dies seinen Grund darin haben, daß das Metallteilchen in der Papiermasse oder in der Barytschicht unter der Emulsion sich befindet. In solchen Fällen kommt dann der Kern zum Vorschein, sobald (unter der Lupe) die oberen Lagen mittels eines scharfen Messerchens weggekratzt sind.

(Eingegangen am 5. August 1903.)

Digitized by Google

## Eine praktische Methode zur quantitativen Bestimmung des Silbers in photographischem Papier.

Von Leo Baekeland, Yonkers-on-Hudson, U. S. A. (Aus dem Englischen übersetzt von Max Seddig, Marburg a. L.)

Jeder Fabrikant sensibilisierten photographischen Papiers weiß, wie wichtig es ist, daß die Schicht des sensibilisierenden Materials gleichmäßig und eben durch die Gießmaschine verteilt wird. Viele Faktoren jedoch haben einen großen Einfluß auf diese scheinbar einfache Operation. Zu erwähnen wären unter diesen Faktoren Kapillarattraktion, physikalische und chemische Beschaffenheiten der Emulsion, wie Viscosität, Temperatur u. s. w.; die Beschaffenheit des Rohpapiers, seine Temperatur und Grad der Trockenheit, die Oberfläche des Papiers, die Temperatur und Luftfeuchtigkeitsverhältnisse des Gießraumes und schließlich, und nicht zum geringsten, die spezielle Konstruktion der Gießmaschine und die Geschwindigkeit, mit der sie läuft.

Es ist ganz natürlich, daß der Fabrikant sich bemühen wird, mit einer gegebenen Silberemulsionsmenge so viel Papier als möglich zu überziehen. Jedoch, der alleinige ökonomische Gesichtspunkt verdient bei Herstellung eines guten Produkts erst in zweiter Linie Berücksichtigung. Falls ein freigebiger Fabrikant den Versuch macht, sein Papier zu reichlich zu überziehen, erhält er ein genau ebenso wertloses Produkt, als wenn er es zu dünn bestrichen hätte.

Daher ist es außerordentlich wichtig, eine leichte und bequeme Methode zur Bestimmung der Verschiedenheiten der Schichtdicke zu haben, so daß man imstande ist, sie mit einem "standard" zu vergleichen, welchen die Erfahrung für eine jede Papiersorte als wünschenswert erwies.

Da die Schicht des sensibilisierten Materials naturgemäß sehr dünn ist, hat es ziemliche Schwierigkeiten, kleine Dickenänderungen durch direkte Messung zu bestimmen. Die quantitative Bestimmung der Silbermenge, die in einer gemessenen Papieroberfläche enthalten ist, gibt uns genauen Aufschluß über diesen Punkt.

Eine der gewöhnlichen analytischen Methoden könnte zu diesem Zwecke angewandt werden. Zunächst Ausziehen des Silbers aus einer gegebenen Papiermenge, danach Trennung und Bestimmung des Silbers nach den gewöhnlichen analytischen Methoden. Jeder, der dies ausgeführt hat, weiß, wie schwierig es ist, die letzten Spuren von Silber aus einer verhältnismäßig großen Papiermasse auszuziehen, was ein nachträgliches Eindampfen der Waschflüssigkeit nötig macht.

Die Methode des Veraschens, bei der das Papier zunächst zu Asche verkleinert wird, aus welcher die Silberbestimmung zu machen ist, erfordert gleichfalls zu viel Zeit und Mühe, wenn solche Bestimmungen täglich auszuführen sind.

Aus diesem Grunde kam ich dazu, eine einfache elektrolytische Methode anzuwenden, welche in folgender Weise ausgeführt wurde:

Digitized by Google

In einem Becherglas von ca. 500 ccm Inhalt hing ich zwei dünne Platinbleche, von der ungefähren Größe 10×10 cm auf, von denen die eine als Anode, die andere als Kathode dient.

Mittels Platindrähte sind sie mit 1 oder 2 gewöhnlichen Akkumulatoren verbunden, deren Spannung 2,1, bezw. 4,2 Volt beträgt.

Das Becherglas fülle ich bis auf 3 cm vom oberen Rande mit einer  $5^{\circ}/_{\circ}$ igen Lösung von reinem Cyankalium und bringe zwischen beide Platinelektroden eine bestimmte Menge des zu prüfenden Papiers. Der Einfachheit halber benutze ich ein sorgfältig zugeschnittenes Handelsformat und nehme jedesmal 6 Blatt vom Format 4" × 5", die ich in schmalere Streifen zuschneide, bevor ich sie in die Lösung bringe. Auf diese Weise ist es dann nur nötig, die Resultate mit 24 zu multiplizieren, um die Silbermenge für das Groß Blätter zu erhalten, was der Handelseinheit in den Vereinigten Staaten entspricht.

Es muß dafür Sorge getragen werden, daß die Papierstücke gut in die Lösung eintauchen und ihre Oberflächen nicht auseinander kleben, wodurch die Berührung mit der Flüssigkeit behindert ist; es empfiehlt sich daher, das Papier vor dem Hineinstecken in die Flüssigkeit zu zerknittern.

Von großer Wichtigkeit ist es ferner, nur Ströme von niedriger Spannung anzuwenden, weil sich sonst das Silber nicht in zusammenhängender Masse an der Kathode abscheidet. Ich fand, daß man, um die Bildung körnigen Silbers zu vermeiden, nicht über 4 Volt hinausgehen darf.

Bei Verwendung einer Batterie mit großer Ampèrezahl läßt sich eine große Zahl von Bestimmungen zu gleicher Zeit ausführen.

In 48 Stunden, und manchmal beträchtlich viel früher, ist sämtliches Silber an der Platinkathode abgeschieden. Vor der Wägung wird die Kathode sorgfältig mit destilliertem Wasser abgewaschen, dann leicht zwischen glattem Filtrierpapier gepreßt, um das anhaftende Wasser zu entfernen, und schließlich getrocknet.

Eine Fortsetzung der Prüfung während einiger Stunden und eine zweite Wägung wird vollkommen entscheiden, ob alles Silber niedergeschlagen war.

Die Platinkathode läßt sich durch Einlegen in Salpetersäure, welche das Silber löst, reinigen. Waschen und Trocknen macht die Kathode für eine neue Bestimmung verwendbar.

In meinem Laboratorium hatte ich sechs solcher elektrolytischer Apparate mit derselben Akkumulatorenbatterie verbunden. Auf jeder Kathode ist ihr Gewicht mittels einer scharfen Nadel angegeben, um jeden Zeitverlust bei der Arbeit zu vermeiden.

Da photographische Papiere selten andere schwere Metalle als Silber enthalten, ist sehr wenig Gelegenheit zu Irrtümern bei dieser Bestimmung gegeben. Zur Prüfung eines vollkommen unbekannten Produktes ist es angezeigt, eine vorläufige quantitative Analyse zu machen, um sicher zu sein, daß kein anderes Metall außer Silber niedergeschlagen werden kann.

(Eingegangen am 5. August 1903.)

Für die Redaktion verantwortlich: Dr. E. ENGLISCH in Stuttgart.



